المـمـلـكـة الـعـربـيـة الـسـعـوديـة
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج





تخصص مختبرات كيميائية

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

١٦٧كيم

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته ، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " **أساسيات الكيمياء الفيزيائية** " لمتدربي تخصص "**مختبرات كيميائية** " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تمهيد

تختص الكيمياء الفيزيائية بوضع و تطوير الأسس و القوانين و النظريات التي تحكم التغيرات الكيميائية. و تشمل دراسة خواص المواد و تركيبها و تحليل سرعة التفاعلات و ميكانيكية حدوثها. و تقدم الكيمياء الفيزيائية الأسس التي تقوم عليها أجهزة التحليل الكيميائي سواء الطرق الطيفية أو الكهروكيميائية أو الكروماتوجرافية، بالإضافة إلى الأجهزة التي تقوم بقياس خواص فيزيائية للمواد مثل معامل الإنكسار و النشاط الضوئي و اللزوجة و درجات الانصهار و التجمد و الغليان و غيرها. و بالنسبة للقطاع الصناعي فهي تمده بالمعلومات عن الطاقة المطلوبة لإنتاج الكيماويات أو المطرودة كعادم يمكن الاستفادة منه، و كذلك الظروف المثالية لإتمام التفاعلات و التحكم في سرعتها.

و تنقسم الكيمياء الفيزيائية إلى عدة فروع ، من أهمها :

- الكيمياء الحرارية و التي تتعلق بحرارة التفاعل و كيفية تطبيق الحساب الكيميائي الحراري للحصول على حرارة تكوين المركبات.
- الديناميكا الحرارية و التي تبحث في إمكانية حدوث التفاعلات تحت ظروف معينة و كيفية التأثير عليها.
- الكيمياء الحركية و التي تعين سرعة التفاعلات و تبحث في ميكانيكية التفاعلات.
- الكيمياء الكهربية و تدرس تحويل الطاقة الكيميائية إلى كهرباء و استعمال الكهرباء في إنتاج الكيماويات.
- الكيمياء النووية و التي تبحث في انشطار و اندماج أنوية الذرات و طرق قياس الإشعاع و التطبيق الآمن للمواد المشعة.
- كيمياء الكم و الدراسات الطيفية: و هي تستخدم الأشعة الكهرومغناطيسية لدراسة تركيب المواد الكيميائية. و تستخدم كيمياء الكم نماذج رياضية لموجات إلكترونات التكافؤ لحساب طاقة تكوين الجزيئات و غيرها من الخواص.
- الحفز الكيميائي و يتعلق بزيادة سرعة التفاعلات عبر إضافة مواد لا تستهلك أثناء التفاعلات.
- كيمياء السطح و تدرس نشاط السطح البيني بين الأطوار و خاصة ظاهرة الإمتزاز التي تلعب دوراً هاماً في تحديد طبيعة و سرعة التفاعلات، و كذلك الغرويات و المنظفات و التشحيم.

و يجب ملاحظة أن الكيمياء الفيزيائية تحتاج إلى إلمام بمبادئ الجبر و الدوال و حساب التفاضل والتكامل و حل المعادلات و التمثيل البياني للنتائج. يلزم كذلك دراية بالخواص الفيزيائية و الميكانيكية

للمواد و مبادئ الكهربية و المغناطيسية. و نقترح على المتدرب لهذه الحقيبة الاطلاع على كتاب أساسيات الكيمياء العامة ، و بخاصة الوحدات التي تناقش الغازات و الاتزان الكيميائي.

تغطي الحقيبة الفروع الهامة و الضرورية من الكيمياء الفيزيائية التي يحتاج إليها متدرب دبلوم تقنية المختبرات الكيميائية،وتركت بعض الفروع للمقررات المتخصصة التالية في الدراسة. كذلك استبعدت الموضوعات قليلة الأهمية لفني المختبرات الكيميائية. و يوجد في نهاية الحقيبة ملاحق مفيدة و قائمة مراجع يمكن أن يفيد منها الطالب لمزيد من الاطلاع و التعمق في موضوع ما. و مرفق مع هذه الحقيبة حقيبة العملي و تتضمن تجارب تطبيقية على كل وحدة لصقل المهارة العملية للمتدرب.

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

حركية التفاعلات الكيميائية

الجدارة: تعيين رتبة و سرعة و نصف عمر التفاعلات الكيميائية و طاقة تنشيطها.

الأهداف:

- أن يعين المتدرب رتبة التفاعل و ثابت سرعته و زمن نصف عمر التفاعل.
- أن يعين المتدرب طاقة تنشيط التفاعل.
- أن يحدد المتدرب العوامل المحددة لحركية التفاعل.
- أن يحسب المتدرب ثابت سرعة التفاعل وفق نظريات حركية التفاعلات الكيميائية.

الوقت المتوقع للدراسة: ست ساعات.

متطلبات الجدارة: يجب على المتدرب إتقان الحساب الكيميائي في مقرر الكيمياء العامة و كذلك الإلمام بحساب التفاضل و التكامل.

حركية التفاعلات الكيميائية

يتعلق هذا الفرع من الكيمياء بقياس سرعة التفاعلات الكيميائية و العوامل المؤثرة عليه. و تعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة أو بعضها، و كذلك على درجة الحرارة، ووجود بعض المواد التي تسمى حوافز. و يقصد بالكتل الفعالة التركيز في حالة المحاليل و الضغط في حالة الغازات و مساحة السطح في حالة المواد الصلبة. و لهذا الفرع أهمية كبيرة في الصناعة حيث من المهم إتمام التفاعلات بأقصى سرعة ممكنة. ويتطلب ذلك معرفة العوامل التي من الممكن التأثير بها على سرعة التفاعل، مثلاً رفع درجة الحرارة تزيد عموما من سرعة التفاعلات الكيميائية و لكن هذا يستدعي استهلاك طاقة، و عليه يجب دراسة الجدوى الاقتصادية لذلك. و لفهم حركية التفاعلات الكيميائية لابد من فهم ميكانيكية التفاعل الكيميائي.

لإتمام أي تفاعل كيميائي لابد من اصطدام collision جزيئات المواد المتفاعلة، و عندما يكون الاصطدام فعال فإنه يؤدي إلى حدوث التفاعل. و هذا يفسر لماذا تزيد سرعة التفاعل بزيادة تركيز المواد المتفاعلة، حيث أن الاصطدامات تزيد. و لكن يلاحظ من الدراسة أن تركيز بعض المواد المتفاعلة فقط هو المؤثر، فلماذا؟

يعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل الكيميائي يحدث على مراحل أو خطوات مختلفة السرعة، و المحدد لسرعة التفاعل الظاهرية بالطبع هي الخطوة الأبطأ (عنق الزجاجة).

رتبة التفاعل order of reaction (n):

المواد المتفاعلة الداخلة في الخطوة الأبطأ هي المحددة لسرعة التفاعل النهائية و عدد جزيئات (أو حدود تركيز) هذه المواد يسمى رتبة التفاعل. و يمكن تصور ذلك بعملية تصادم مطلوب بين الجزيئات المتفاعلة، حيث قد يحتاج الأمر إلى تصادم جزيئات مادة واحدة و هنا تكون رتبة التفاعل أولى، و قد يحتاج الأمر إلى تصادم جزيئات مادتين متفاعلتين و هنا تكون رتبة التفاعل ثانية، و قد يحتاج الأمر إلى تصادم جزيئات ثلاث مواد و هنا تكون رتبة التفاعل ثالثة. و لما كانت الجزيئات تتحرك و تنتشر في الوسط عشوائيا، فإنه من الصعب أن يتصادم في نفس اللحظة أكثر من جزيئين. و على ذلك فإن رتب أغلب التفاعلات الكيميائية لا تتعدى الرتبة الثانية و تعتبر التفاعلات من الرتبة الثالثة نادرة في الكيمياء و لا توجد في الواقع تفاعلات رتبتها رابعة أو أعلى. و لكن التفاعلات الكيميائية قد تحدث في خطوات معقدة و متنوعة، مثل احتواء التفاعل على أكثر من خطوة بطيئة، أو حدوث عمليات اتزان، أو تشعب التفاعل، مما يجعل التنبؤ برتبة التفاعل نظريا بالغ الصعوبة، و عليه يجب محاولة الحصول على رتبة التفاعل بالدراسة العملية. و قد تكون رتبة التفاعل عدداً صحيحاً أو كسراً حسب تعقد حركية التفاعل.

وعندما لا يعتمد التفاعل على الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة، بل على عوامل أخرى مثل الكتلة الفعالة لمادة حافزة، تصبح الرتبة صفرية. و سنرمز لرتبة التفاعل بالرمز n.

سرعة التفاعل Rate of reaction (ν) :

يعبر عن سرعة التفاعل الكيميائي بمعدل تغير الكتلة الفعالة لأحد المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل بالنسبة للزمن. مثلا زيادة تركيز أو ضغط أحد النواتج لكل وحدة زمن أو تناقص تركيز أو ضغط أحد المواد المتفاعلة لكل وحدة زمن. و في حالة المحاليل نتوقع أن تكون وحدة قياس سرعة التفاعل الكيميائي هي مول لكل لتر لكل وحدة زمن mol/L/time. و تختلف وحدة الزمن باختلاف التفاعل، فقد تكون ثانية s أو دقيقة min أو ساعة hour أو سنة year. و يُعبر تفاضل تركيز المادة بالنسبة للزمن عن سرعة التفاعل: $\nu = dC/dt$، حيث C تركيز المادة و t الزمن. و عموما تقل قيمة معدل سرعة التفاعل مع الزمن بسبب انخفاض تركيز المواد المتفاعلة مع مرور الوقت.

زمن نصف عمر التفاعل Half-life time ($t_{0.5}$):

للحصول على معلومة حركية تدل على الزمن اللازم لانتهاء التفاعل الكيميائي، اقترح زمن نصف عمر التفاعل $t_{0.5}$ و هو الزمن اللازم لاستهلاك نصف الكتلة الفعالة للمادة المتفاعلة و تحولها إلى نواتج. في حالة المحاليل يكون الزمن المقابل لخفض التركيز الابتدائي لمادة متفاعلة إلى النصف هو زمن نصف عمر التفاعل. و من الواضح أن وحدة قياس زمن نصف عمر التفاعل هي وحدة قياس الزمن، بغض النظر عن رتبة التفاعل.

المعادلة الحركية العامة:

يمكن تلخيص حركية التفاعل الكيميائي عبر كتابة معادلة رياضية تشمل حدود تركيز المواد المتفاعلة المؤثرة على التفاعل (وقد تضم أيضا المواد الحافزة للتفاعل)، بالإضافة إلى ثابت يعبر عن سرعة التفاعل.

نفرض أن تفاعل كيميائي تُحدد سرعته المعادلة الآتية:

$$A_1 + A_2 + A_3 + \ldots + A_n \rightarrow C \qquad (1\text{-}1)$$

يمكن كتابة معادلة تعبر عن الحركية كما يلي:

$$\nu \propto [A_1]\,[A_2]\,[A_3] \ldots [A_n] \qquad (1\text{-}2)$$

$$\nu = k\,[A_1]\,[A_2]\,[A_3] \ldots [A_n \qquad (1\text{-}3)$$

$$\nu = k\,[A]^n \qquad (1\text{-}4)$$

حيث k ثابت تناسب يسمى ثابت سرعة التفاعل reaction rate constant، و بالطبع تشير الأقواس المربعة إلى التركيزات للمواد المكتوبة داخلها. لاحظ أن المعنى الرياضي لاعتماد التفاعل على تركيزات

المواد هو ضرب حدود التركيزات المعنية. وقد افترضنا في المعادلة (1-4) أن تركيزات جميع المواد المتفاعلة متساوية. و كما سبق الإشارة، يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي بأحد المقادير الآتية:

$$v = -d[A_1]/dt = -d[A_2]/dt = -d[A_3]/dt = -d[A_n]/dt = d[C]/dt \qquad (1-5)$$

لاحظ أن الإشارة السالبة ضرورية لتوضيح أن تركيز المادة المتفاعلة يقل مع الزمن، بينما يزيد تركيز المادة الناتجة. ولتسهيل كتابة المعادلات الرياضية سنصطلح على ما يلي:

يعبر عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة قبل بدء التفاعل بالرمز a و بعد مرور زمن مقداره t بالرمز a-x و عن تركيز المادة الناتجة بعد مرور زمن t بالرمز x.

و الآن يمكن كتابة المعادلة الحركية العامة على الصورة:

$$dx/dt = k\ (a-x)^n \qquad (1-6)$$

و يمكن حل المعادلة السابقة بإجراء عملية تكامل بعد وضع قيمة رتبة التفاعل (n).

أمثلة:

١. تفاعلات الرتبة الصفرية **zero-order reactions**:

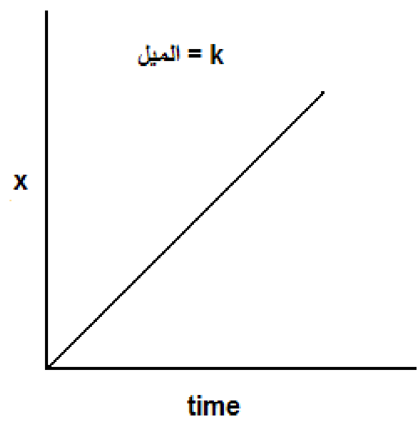
يعني ذلك التفاعلات التي لا تعتمد سرعتها على تركيز المواد المتفاعلة و أن $n = 0$، و عند التعويض في المعادلة (1-6) نحصل على:

$$dx / dt = k \qquad (1-7)$$

و بإجراء تكامل للمعادلة السابقة نحصل على معادلة الرتبة الصفرية:

$$x = k\,t \qquad (1-8)$$

و تدل المعادلة السابقة على أن تفاعلات الرتبة الصفرية تتميز بزيادة خطية لتركيز الناتج مع الزمن، وأن ميل الخط المستقيم slope للعلاقة يساوي ثابت سرعة التفاعل k. ويعرض الشكل (1-1) للتمثيل البياني لمعادلة الرتبة الصفرية.



شكل (1-1): التمثيل البياني لمعادلة الرتبة الصفرية

ويمكن استنتاج أن وحدة k لتفاعلات الرتبة الصفرية تساوي مول لكل لتر لكل وحدة زمن $mol/L\ time^{-1}$. و يمكن حساب زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الصفرية كما يلي:

عند وضع $t = t_{0.5}$ في المعادلة (1-8) يجب وفق التعريف وضع $x = a/2$، و عليه تكون:

$$t_{0.5} = a/2k \qquad (1-9)$$

و كما هو واضح فإن زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الصفرية يزيد مع زيادة التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

مثال:

- التحلل الضوئي لغاز الكلور: في وجود ضوء يمكن لجزيء الكلور التحلل إلى ذرتين كما يلي:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$$

و لا تعتمد سرعة التحلل على ضغط الكلور، و لكن على كمية الضوء و الطول الموجي له و درجة الحرارة.

٢. تفاعلات الرتبة الأولى First-order reactions:

في هذه الحالة تعتمد سرعة التفاعل على حد تركيز واحد لأحد المواد المتفاعلة، أي $n = 1$. عند التعويض في المعادلة (1-6) نحصل على:

$$dx/dt = k(a-x) \qquad (1-10)$$

$$dx/d(a-x) = k\,dt \qquad (1-11)$$

و بإجراء عملية تكامل محدود للمعادلة السابقة نحصل على:

$$-\ell n(a-x) = kt + C \qquad (1-12)$$

حيث C ثابت يمكن تقديره بوضع $x = 0$ عند $t = 0$ فنحصل على قيمته

$$-\ell n\, a = C \qquad (1-13)$$

و بالتعويض عن قيمة C نحصل على المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الأولى:

$$\ell n(a/(a-x)) = kt \qquad (1-14)$$

و قد يفضل أحيانا كتابة المعادلة السابقة على الصورة الآتية لسهولة المعالجة عند غياب قيمة التركيز الابتدائي:

$$\ell n\, a - \ell n(a-x) = kt \qquad (1-15)$$

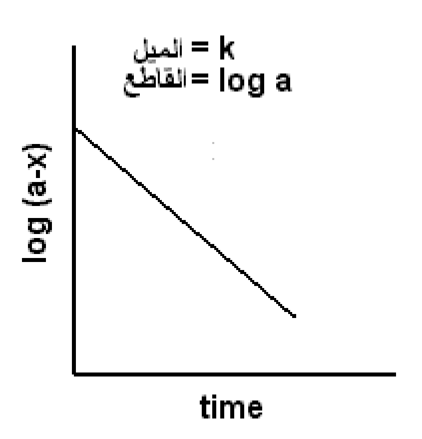
و تدل المعادلة السابقة على أن تفاعلات الرتبة الأولى تتميز بزيادة خطية للوغاريتم تركيز المتبقي من المادة المتفاعلة السالب مع الزمن، وأن ميل الخط المستقيم slope للعلاقة يساوي ثابت سرعة التفاعل k . ويعرض الشكل (2-1) للتمثيل البياني لمعادلتي الرتبة الأولى.

ويمكن استنتاج أن وحدة k لتفاعلات الرتبة الأولى تساوي مقلوب وحدة الزمن $time^{-1}$. و يمكن حساب زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الأولى كما يلي:

المیل = k

ln {a/(a-x)}

time



شكل (2-1): التمثيل البياني لمعادلتي الرتبة الأولى

عند وضع $t = t_{0.5}$ في المعادلة (14-1) يجب وفق التعريف وضع $x = a/2$، و عليه تكون:

$$t_{0.5} = \ell n\, 2/k = 0.693/k \qquad (1-16)$$

و كما هو واضح فإن زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الأولى لا يعتمد على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

أمثلة:-

أ. التحلل الحفزي لفوق أكسيد الهيدروجين:

$$H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} {}_{1/2}\,O_2 + H_2O$$

ب. تميؤ خلات الإيثيل:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

ج. تحلل كلوريد ازونيوم البنزين:

$$C_6H_5-N=N-Cl \xrightarrow{\Delta} C_6H_5-Cl + N_2$$

٣. تفاعلات الدرجة الثانية **second-order reactions**:

في هذه الحالة تعتمد سرعة التفاعل على حدين من حدود تركيز المواد المتفاعلة، أي $n = 2$. و بفرض أن التركيزين الابتدائيين للمادتين المتفاعلتين متساويتان، وعند التعويض في المعادلة (6-1) نحصل على:

$$dx/dt = k(a-x)^2 \qquad (1\text{-}17)$$

و بإجراء عملية تكامل محدود للمعادلة السابقة ، بعد فصل المتغيرات، نحصل على:

$$1/(a-x) = kt + C \qquad (1\text{-}18)$$

حيث C ثابت يمكن تقديره بوضع $x = 0$ عند $t = 0$ فنحصل على قيمته

$$1/a = C \qquad (1\text{-}19)$$

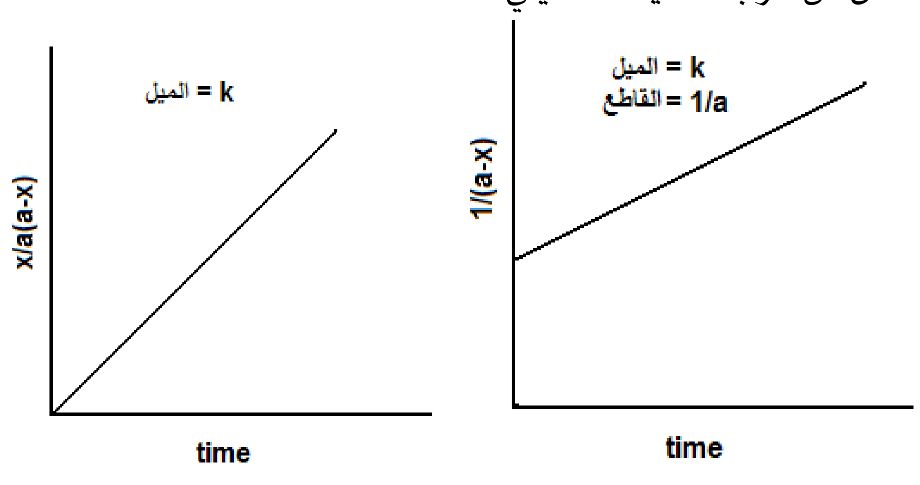
و بالتعويض عن قيمة C نحصل على المعادلة الحركية لتفاعلات الرتبة الثانية:

$$1/(a-x) - 1/a = kt \qquad (1\text{-}20)$$

و يمكن كتابة المعادلة الأخير على الصورة الآتية:

$$x / a(a-x) = kt \qquad (1\text{-}21)$$

و يمكن الحصول على ثابت سرعة التفاعل k برسم علاقة بين $1/(a-x)$ و الزمن وفق المعادلة (20-1) أو رسم علاقة بين $x/a(a-x)$ والزمن وفق المعادلة (21-1). و يعرض الشكل (3-1) التمثيل البياني للمعادلتين السابقتين. ويمكن استنتاج أن وحدة k لتفاعلات الرتبة الثانية تساوي $(mol/L)^{-1}time^{-1}$. و يمكن حساب زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الثانية كما يلي:



شكل (3-1): التمثيل البياني لمعادلتي الرتبة الثانية

عند وضع $t = t_{0.5}$ في المعادلة (1-21) يجب وفق التعريف وضع $x = a/2$ ، و عليه تكون:

$$t_{0.5} = 1/ k a \qquad (1-22)$$

و كما هو واضح فإن زمن نصف عمر التفاعل من الرتبة الثانية يقل مع زيادة التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة.

أمثلة:

أ- تصبن خلات الإيثيل بقلوي:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

ب- هدرجة الإيثيلين:

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{catalyst} C_2H_6$$

ج- تفاعل فوق الكبريتات مع اليوديد:

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

تعيين رتبة التفاعل:

١. **طريقة التعويض و الرسم البياني**

بعد الحصول على النتائج العملية ، يمكن التعويض في معادلات الرتب المختلفة عند أزمنة مختلفة للحصول على ثابت سرعة التفاعل k. و من الحكم على مدى ثبات قيمة k يمكن معرفة الرتبة الصحيحة. و تصلح هذه الطريقة عند توقع الرتبة و عندما يكون التفاعل غير معقد حركيا. و عوضاً عن التعويض و أفضل منه رسم العلاقة البيانية المعبرة عن المعادلة الحركية المتوقعة، و عند الحصول على خط مستقيم تكون الرتبة هي رتبة المعادلة المستخدمة.

٢. **طريقة زمن نصف العمر**

يلاحظ مما سبق أن زمن نصف عمر التفاعل $t_{0.5}$ يعتمد على التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة بصور متباينة. و في الحالة العامة يمكن التوصل إلى أن:

$$t_{0.5} \propto a^{1-n} \qquad (1-23)$$

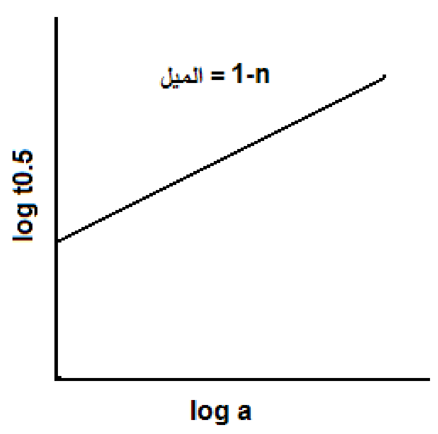
$$t_{0.5} = C\ a^{1-n} \qquad (1-24)$$

حيث C ثابت. و بأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\log t_{0.5} = \log C + (1-n) \log a \qquad (1-25)$$

وبقياس نصف العمر للتفاعل عند تركيزات ابتدائية مختلفة لأحد المواد المتفاعلة، و ثبوت تركيزات المواد المتفاعلة الأخرى، يمكن الحصول على رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة من ميل العلاقة بين $\log a$ و $\log t_{0.5}$. و كما هو واضح من الرسم و العلاقة، فإن الرتبة n تساوي (1- slope). و تكرر العملية بالنسبة للمواد المتفاعلة الأخرى و تكون رتبة التفاعل الكلية هي مجموع الرتب بالنسبة للمواد

المتفاعلة جميعا. و يجب التنبيه إلى أن الرسم في الشكل (4-1) يظهر فقط أحد الحالات، و هي عندما يكون الميل موجب.



شكل (4-1): التمثيل البياني لمعادلة تعيين الرتبة وفق طريقة نصف العمر

و ذلك يحدث فقط للرتبة الصفرية، و لكن في حالة الرتبة الأولى يكون صفرا، و في حالة الرتبة الثانية يكون سالب واحد.

٣. طريقة العزل لأستوالد Ostwald's isolation method:

تستخدم هذه الطريقة في دراسة التفاعلات المعقدة و التي تحتوي على أكثر من مادة متفاعلة. وفيها تستخدم تركيزات أعلى بكثير من كل المواد المتفاعلة باستثناء المادة المراد تحديد رتبة التفاعل بالنسبة لها. و يمكن اتباع طريقة نصف العمر لتعيين الرتبة بالنسبة لهذه المادة. و تكرر العملية لكل المواد المتفاعلة حتى الحصول على الرتبة الكلية للتفاعل.

مثال: دُرست حركية أكسدة أيون اليوديد بأيون الحديديك وفق المعادلة الكيميائية الآتية:

$$2FeCl_3 + 6KI \rightarrow 2FeCl_2 + 6KCl + I_2 \qquad (1-26)$$

و استخدمت طريقة استوالد لعزل المادتين المتفاعلتين $FeCl_3$, KI، ووجد أن التفاعل رتبته الكلية تساوي ثلاث، حيث يعتمد على $[KI]^2$ و $[FeCl_3]$. و يمكن استخدام هذه المعلومات في التوصل إلى ميكانيكية مقبولة للتفاعل، كما يلي:

$$FeCl_3 + 2KI \rightarrow FeI_2 + 2KCl + Cl \text{ (slow)} \qquad (1-27)$$
$$2Cl + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2 \text{ (fast)} \qquad (1-28)$$

تُبين الميكانيكية أن أيون الحديديك يُختزل و تنطلق ذرة كلور في خطوة بطيئة slow، يتبعها أكسدة اليوديد و خروج اليود في خطوة سريعة fast. و يحتاج إتمام التفاعل إلى حدوث الخطوة البطيئة مرتين.

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل:

لما كان التفاعل يحدث نتيجة تصادم الجزيئات المتفاعلة المنشطة، فإنه يمكن إدراك أهمية الحرارة في تسريع التفاعلات. و الغالبية العظمى من التفاعلات الكيميائية يمكن تنشيطها بالحرارة،

ويتوقف مدى التنشيط على ما يسمى بطاقة التنشيط activation energy (Ea). و هي كمية الطاقة الحرارية التي تستخدم في تنشيط المواد المتفاعلة لتتحول إلى نواتج. و تقاس بوحدة J/mol أو cal/mol. وتستخدم عادة معادلة أرهينيوس Arrhenius لتقدير طاقة التنشيط من خلال اعتماد ثابت سرعة التفاعل على درجة الحرارة:

$$k = A \ \exp(E_a/RT) \qquad (1\text{-}29)$$

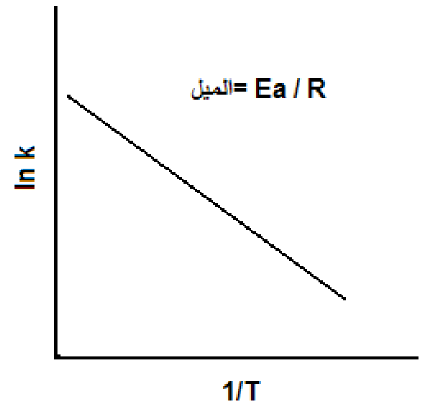
حيث k ثابت سرعة التفاعل، و T درجة الحرارة المطلقة، و R ثابت عام الغازات و A ثابت للتفاعل.

و بأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على:

$$\ell n\, k = \ell n\, A - E_a/RT \qquad (1\text{-}30)$$

و برسم علاقة بين لوغاريتم ثابت التفاعل و مقلوب درجة الحرارة المطلقة، يمكن الحصول على طاقة التنشيط وفق المعادلة السابقة و تساوي حاصل ضرب الميل في ثابت الغازات (slope x R). و يعرض الشكل (1-5) للرسم البياني المستخدم لتعيين طاقة تنشيط تفاعل كيميائي. و تعتمد قيمة طاقة التنشيط ووحدة قياسها على قيمة ووحدة ثابت الغازات، حيث :

$$E_a = \text{slope x } 1.987 \ \ \text{cal/mol} \quad , \quad E_a = \text{slope x } 8.314 \ \ \text{J/mol}$$



شكل (1-5): التمثيل البياني لمعادلة أرهينيوس لتعيين طاقة التنشيط

إمتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. يتبع تفاعل تحلل ملح كلوريد ازونيوم البنزين الرتبة الأولى و قد سجلت نتيجة التحلل في الجدول:

$C_6H_6N_2Cl \rightarrow C_6H_6Cl + N_2$

Time / min	5	20	40	∞
$P(N_2)$ / mm Hg	5	40	80	200

أ- احسب نصف عمر التفاعل

ب- احسب الزمن اللازم لإنهاء ٩٩٪ من التفاعل.

٢. نصف عمر الريديوم المشع ١٥٩٠ سنة. احسب الزمن اللازم لفقد ٩٠٪ من الإشعاع.

٣. تحتوي عينة أثرية من الخشب على كربون ^{13}C بنسبة ٨٠٪ إشعاع. احسب عمر عينة الخشب، علما بأن نصف عمر نظير الكربون ٥٧٣٠ سنة.

٤. وجد في تجربة لتحلل ثنائي اوزنيوم البنزين أن ثابت سرعة التحلل يساوي $5x10^{-4}$ s^{-1} . أحسب الزمن اللازم لخفض التركيز الابتدائي إلى ٩٠٪.

٥. يمثل الجدول الآتي تركيز السلفاميد في الدم:

Time/ hour	2	4	6
C / µg L^{-1}	7.2	4.8	3.2

أ- أثبت أن حركية الدواء تتبع تفاعلات الرتبة الأولى.

ب- احسب نصف عمر التفاعل البيولوجي.

٦. يسجل الجدول الآتي نتائج تصبن خلات الإيثيل مع هيدروكسيد الصوديوم عند ١٥ درجة مئوية، علما بأن التركيزين الإبتدائيين للمادتين المتفاعلتين متساويان و هو 0.01M.

Time / s	120	180	330	530	600
%hydrolyzed	33.0	41.8	58.0	69.0	71.4

أحسب ثابت سرعة التفاعل و زمن نصف عمر التفاعل.

٧. سجل الجدول الآتي لتحلل أكسيد الايثلين عند ٦٠٠ كلفن وفق المعادلة:

$(CH_2)O_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CO_{(g)}$

Time / min	10	20	40	100	∞
P_{total} / mm Hg	139.14	151.67	172.65	212.34	249.88

أ- كم الضغط الابتدائي؟

ب- أثبت بيانيا أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى.

ج- احسب ثابت سرعة التفاعل.

د- احسب زمن نصف عمر التفاعل.

٨. لتفاعل تميؤ خلات الإيثيل:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

وجد أن زمن نصف عمر التفاعل ١٠ ساعات. احسب الزمن اللازم لتميؤ يساوي ٩٠٪.

٩. لتصبن خلات الإيثيل وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

وجد أن زمن نصف عمر التفاعل يساوي ١٠ دقائق عند تركيز ابتدائي يساوي ٠,٠٥ مولار. كما وجد أن زمن نصف عمر التفاعل يساوي ١٠٠ دقيقة عند تركيز ابتدائي يساوي ٠,٠٠٥ مولار. ما هو التركيز الابتدائي المطلوب ليصبح زمن نصف عمر التفاعل ٢٠٠ دقيقة ؟.

١٠. يحتاج ٢٠٪ خفض في التركيز الابتدائي لتفاعل من الرتبة الأولى إلى ١٥ دقيقة عند ٤٠ درجة مئوية و إلى ٣ دقائق عند ٦٠ درجة مئوية. احسب طاقة تنشيط التفاعل.

١١. وجد أن نصف عمر تفاعل تميؤ خلات الإيثيل في الوسط الحمضي عند ٢٥ درجة مئوية هو ١٢ ساعة. احسب نصف عمر التفاعل عند ٧٠ درجة مئوية ، علما بأن طاقة تنشيط التفاعل تساوي 16.5 كيلو سعر للجزئ.

١٢. يمكن التعبير عن تفاعل اليوديد مع فوق الكبريتات كما يلي:

$$KI + K_2S_2O_8 \rightarrow I_2 + 2K_2SO_4$$

أ- كيف يمكن أن يصبح التفاعل خاضعا للرتبة الأولى؟.

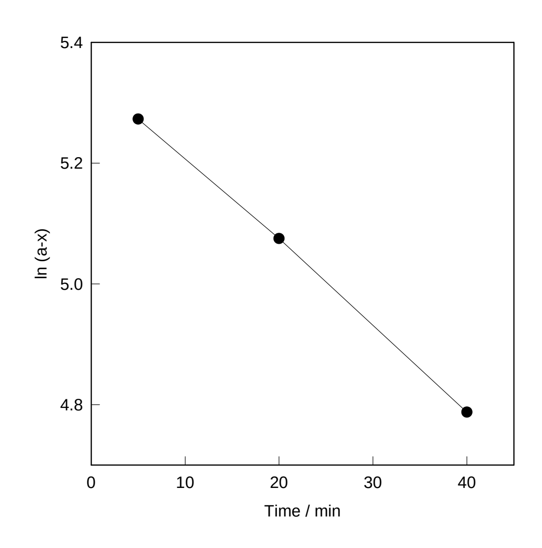
ب- كيف يمكن تتبع التفاعل حركيا؟.

ج- اكتب المعادلة المعبرة حركيا عن التفاعل عندما يخضع للرتبة الثانية.

إجابة الإمتحان الذاتي

١- أ) من الواضح أن ضغط النتروجين المعطى يمثل ضغط المادة الناتجة كدالة في الزمن (x) و القيمة عند مالا نهاية هي (a) و عليه يمكن إكمال الجدول و الرسم كما يلي:

Time, min	5	20	40	∞
$P(N_2) = x$	10	40	80	200
a – x	190	160	120	



الميل : $k = 0.0139\ min^{-1}$ و منه يمكن حساب نصف عمر التفاعل:

$$t_{0.5} = 0.693/ k = 0.693/0.0139 = 49.8\ min$$

ب- يعني انتهاء ٩٩٪ من التفاعل أن: $a = 100$ و $x = 99$ ، و يمكن حساب الزمن اللازم كما يلي:

$$t = (1/k)\ \ell n\ \{a/(a-x)\}$$
$$= (1/0.0139)\ \ell n\ 100/ 1 = 331.3\ min$$

٢- يحسب أولا ثابت سرعة تحلل النووي (تتبع عملية التحلل النووي البسيطة الرتبة الأولى عموما):

$$k = 0.693/ t_{0.5} = 0.693/ 1590 = 4.4x10^{-4}\ year^{-1}$$

الزمن اللازم لفقد ٩٠٪ من الإشعاع:

$$t = (1/k)\ \ell n\ \{a/(a-x)\} = 1/ 4.4x10^{-4}\ \ell n\ 100/10 = 5233\ year$$

٣- يحسب أولا ثابت سرعة التحلل الكربون المشع:

$$k = 0.693/ t_{0.5} = 0.693/ 5730 = 1.2x10^{-4}\ year^{-1}$$

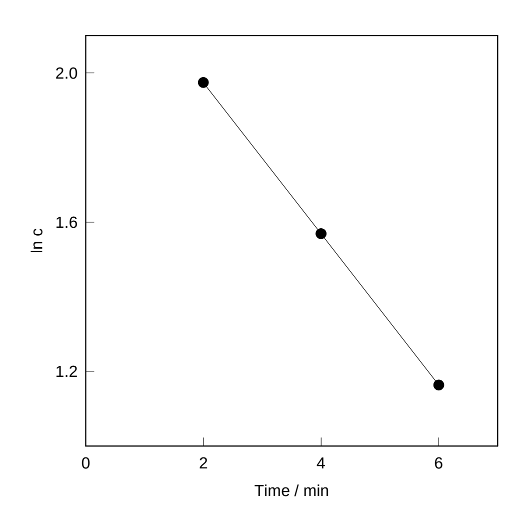
و حيث أن العينة تحتوي على ٨٠٪ من الإشعاع الموجود في الأشجار الحية، فإنه عندما تكون $a = 100$ يكون $a\text{-}x = 80$، و على ذلك فعمر العينة يمكن حسابه من المعادلة:

$$t = (1/k)\ \ell n\ \{a/(a-x)\}$$
$$= 1/\ 1.2\text{x}10^{-4}\ \ell n\ 100/80 = 1859.5\ \text{year}$$

٤- للحصول على الزمن اللازم للتحلل نفرض أن $a = 100$ و عليه يكون $a\text{-}x = 10$ ، و هكذا:

$$t = (1/k)\ \ell n\ \{a/(a-x)\}$$
$$= 1/5\text{x}10^{-4}\ \ell n\ 100/10 = 4605\ \text{s}$$

٥- من الواضح أن تركيز الدواء المعطى يمثل $a\text{-}x$ و عليه يمكن إثبات أن حركية التفاعل تتبع الرتبة الأولى برسم لوغاريتم تركيز الدواء مقابل الزمن و يكون الميل مساويا لثابت سرعة امتصاص الدواء في الدم و من الأخير يمكن حساب نصف عمر الدواء البيولوجي.

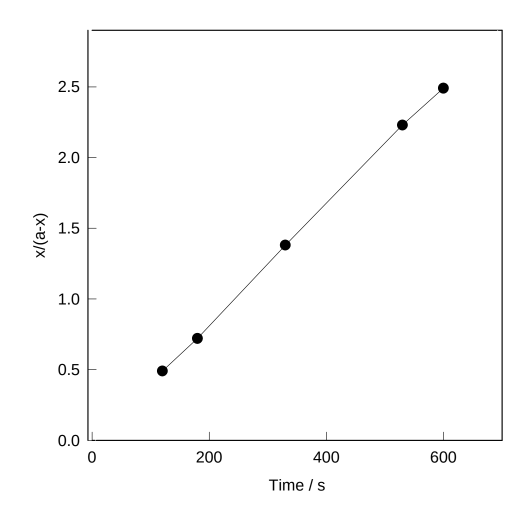


الميل: $k = 0.203$ و عليه يكون نصف العمر البيولوجي:

$$t_{0.5} = 0.693/\ k = 0.693/\ 0.203 = 3.4\ \text{hour}$$

٦- يُعبر hydrolyzed% عن x بفرض أن $a = 100$ ، و يمكن تكملة الجدول و رسم علاقة بيانية بين $x/a\text{-}x$ و الزمن ، فيكون الميل هو ثابت سرعة التفاعل و ذلك لأن التصبن يتبع الرتبة الثانية.

Time, s	120	180	330	530	600
% hydrolyzed	33	41.8	58	69	71.4
x/(a-x)	0.49	0.72	1.38	2.23	2.33



الميل: $k\,a = 4.22 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ و يمكن حساب نصف عمر التفاعل من العلاقة:

$$t_{0.5} = 1/\,k\,a = 1\,/\,4.22 \times 10^{-3} = 237\ s$$

و للحصول على قيمة ثابت سرعة التفاعل يجب التعويض عن التركيز الابتدائي بوحدة التركيز mol/L لكي تكون وحدة الثابت متفقة مع كونه ثابت سرعة تفاعل من الرتبة الثانية (الوحدة $L\,mol^{-1}time^{-1}$):

$$k = 1/\,t_{0.5}\ \ a = 1/\,237 \times 0.01 = 0.422$$

٧- أ) الضغط الابتدائي يساوي نصف الضغط المسجل عند زمن مقداره مالا نهاية

$$p_i = 249.88/2 = 124.94\ mm\ Hg$$

ب) لأن التفاعل غازي يجب معالجته باستخدام الضغط عوضا عن التركيز كما يلي:

$$(CH_2)_2O \rightarrow CH_4 + CO$$

$$\text{at } t = 0 \quad P_i \quad 0 \quad 0$$

$$\text{at } t \neq 0 \quad P_i - x \quad x \quad x$$

$$P_t = P_i - x + x + x = P_i + x$$

$$x = P_t - Pi$$

و الآن يمكن كتابة معادلة الرتبة الأولى

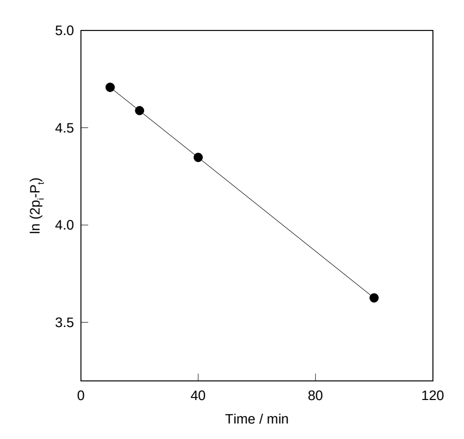
$$k = 1/t\ \ell n\ a/a\text{-}x$$

في الصورة الآتية:

$$k = 1/t\ \ell n\ P_i/(2P_i - P_t)$$

يكمل الجدول الآتي و ترسم علاقة بين $\ell n\ (2p_i - P_t)$ و الزمن فنحصل على خط مستقيم ميله هو ثابت سرعة التفاعل k .

Time / min	10	20	40	100
P_t / mm Hg	139.14	151.67	172.65	212.34
$2P_i$ - P_t	110.74	98.21	77.23	37.54



الميل: $k = 0.012\ min^{-1}$. نصف عمر التفاعل $t_{0.5} = 0.693/ k = 0.693/0.012 = 57.75$ min

٨- تفاعل تميؤ خلات الايثيل يتبع حركيا الرتبة الأولى و عليه يمكن حساب الزمن اللازم لإتمام ٩٠٪ من التميؤ من معادلة الرتبة الأولى بعد الحصول على ثابت سرعة التفاعل من نصف العمر المعطى :

$$k = 0.693/ t_{0.5} = 0.693/ 10 = 0.0693\ hour^{-1}$$
$$t = (1/k)\ \ell n\ (100/10) = 33.22\ hour$$

٩- أ) نستخدم المعادلة الآتية للحصول على الرتبة لتصبن خلات الايثيل:

$$Log\ t_{0.5} = const. +(1-n)\ log\ a$$

و حيث أن هناك ثابتان في المعادلة فإن المطلوب قيمتان لكل من المتغيرين a و $t_{0.5}$ ، و قد أعطيا. و هكذا:

$$Log\ (t_{0.5})_2 / Log\ (t_{0.5})_1 = (1-n)\ log\ a_2/a_1$$
$$(1-n) = \{log\ 100/10\} /\{log\ 0.005/0.05\} = -1$$
$$n = 2$$

ب- للحصول على التركيز a_2 عند $t_{0.5} = 200$ min ، يمكن استخدام العلاقة:

$$Log\ (t_{0.5})_2 / Log\ (t_{0.5})_1 = (1-n)\ log\ a_2/a_1$$
$$Log\ (t_{0.5})_2 / Log\ (t_{0.5})_1 = -\ log\ a_2/a_1 = log\ a_1/a_2$$
$$log\ a_2 = log\ \{a_1\ (t_{0.5})_1/(t_{0.5})_2\} = log\ 10\ x\ 0.05/200$$
$$a_2 = 0.0025\ M.$$

١٠- نحسب أولا ثابتا السرعة k عند درجتي الحرارة المعطاتين بفرض أن :

$$T_1 = 40 + 273 = 313\ K \qquad T_2 = 60 + 273 = 333\ K$$
$$t_1 = 15\ min \qquad t_2 = 3\ min$$
$$k_1 = 1/t\ \ell n\ 100/80 = 1/15\ \ell n\ 100/80 = 0.0149\ min^{-1}$$
$$k_2 = 1/t\ \ell n\ 100/80 = 1/3\ \ell n 100/80 = 0.0744\ min^{-1}$$
$$\ell n\ k_2/k_1 = (E_a/R)\ \{(T_2-T_1)/T_2T_1\}$$
$$E_a = T_2T_1\ R /T_2-T_1\ \ell n\ k_2/k_1$$
$$= (333\ x\ 313\ x\ 1.987 / 20)\ \ell n\ (0.0744/0.0149)$$

$= 16.67\ kcal\ mol^{-1}$

١١- نستخدم معادلة طاقة التنشيط (معادلة أرهينيوس) للحصول على ثابت سرعة التفاعل k_2 عند درجة الحرارة ٧٠ درجة مئوية و منها نصف العمر $t_{0.5}$ بدلالة المتغيرات و الثوابت الموجودة في المعطيات، و لكن بعد الحصول على ثابت سرعة التفاعل k_1 عند درجة ٢٥ مئوية من نصف العمر المعطى، كما يلي:

$T_1 = 25 + 273 = 298\ K$ $\quad$ $T_2 = 70 + 273 = 343\ K$

$(t_{0.5})_1 = 12$

$E_a = 16.5\ kcal\ mol^{1}$

$k_1 = 0.693/ 12 = 0.0578\ min^{1}$

$\ell n\ k_2/k_1 = (E_a/R)\ \{(T_2-T_1)/T_2T_1\}$

$\ell n\ k_2 = (E_a/R)\ \{(T_2-T_1)/T_2T_1\} + \ell n\ k_1$

$\ell n\ k_2 = (16500/1.987)\ \{55/298x343\} + \ell n\ 0.0578$

$\ell n\ k_2 = 4.468 – 2.851 = 1.617$

$k_2 = 5.04$

$t_{0.5} = 0.693/ 5.04 = 0.138\ hour = 8.25\ min$

١٢- تتفاعل فوق الكبريتات مع اليوديد وفق المعادلة:

$$2KI + K_2S_2O_8 \rightarrow I_2 + 2K_2SO_4$$

أ) يدخل في التفاعل جزيئان وأظهرت الدراسة الحركية أن التفاعل يتبع الرتبة الأولى عندما يتواجد الجزيئان بتركيز متقارب. و يمكن للتفاعل أن يظهر حركية تفاعل من الرتبة الأولى عند استعمال تركيز أعلى كثيرا لأحد المكونين مقارنة بتركيز الآخر.

مثلا يكون $[KI] = 1\ M$ بينما $[K_2S_2O_8] = 0.01\ M$. و يعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل لا يعتمد على تركيز المادة إذا تواجدت بصورة لا تتغير تقريبا أثناء التفاعل. و تعد عملية استعمال تركيز أعلى كثيرا لمادة أو أكثر من الطرق القياسية لتحيد المادة حركيا.

ب) يمكن تتبع التفاعل حركيا بتقدير كمية اليود الناتج من التفاعل بالمعايرة الحجمية مع ثيوكبريتات الصوديوم و في وجود النشا كدليل ، و يتم ذلك بسحب عينة تمثل المحلول المتفاعل عند أزمنة مناسبة. ويكافئ حجم الثيوكبريتات حجم اليود الناتج و الذي يمثل المتغير (x). إذا تركنا التفاعل زمناً كافياً للانتهاء، يكون حجم اليود مكافئ للمتغير (a). و هكذا يمكن التعويض في المعادلة المناسبة ، مع مراعاة وحدة ثابت التفاعل.

ج- عندما يكون التفاعل خاضعا للرتبة الأولى يحقق المعادلة الآتية:

$$k = x / a\ t\ (a-x)$$

حيث a التركيز الابتدائي و x تركيز الناتج و t الزمن و k ثابت سرعة التفاعل.

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

الحفز الكيميائي

الجدارة: تحديد المادة الحافزة المناسبة لتفاعل كيميائي ما و كيفية تعظيم الاستفادة من الحفز.

الأهداف:

- أن يحدد المتدرب المادة الحافزة المناسبة لكل تفاعل قابل للحفز ، و التي تسرع التفاعل بوضوح وتستهلك طاقة أقل مقارنة بالتفاعل غير المحفوز.
- أن يزيد المتدرب من كفاءة المادة الحافزة بزيادة مساحة السطح أو اعتبار العاملين الإلكتروني والهندسي
- أن يتجنب المتدرب أو يتخلص من المواد السامة للحفز.
- أن يوظف الطالب الأملاح لحفز التفاعلات الكيميائية التي يدخل فيها أيونات متماثلة الشحنة.

الوقت المتوقع للدراسة: أربع ساعات في الفصل الدراسي.

متطلبات الجدارة: دراسة حركية التفاعلات الكيميائية و كيمياء السطوح في هذه الحقيبة.

الحفز الكيميائي Chemical Catalysis

هي عملية تسريع للتفاعل الكيميائي، أي زيادة معدل خروج النواتج، من خلال إضافة مادة تسمى المادة الحافزة Catalyst لا تستهلك في التفاعل و لا تبدؤه. و تقوم المادة الحافزة بتغيير مسار التفاعل والاشتراك فيه ثم الخروج مرة ثانية. و تكون طاقة تنشيط مسار التفاعل المحفوز أقل من تلك التي يحتاج إليها التفاعل غير المحفوز. وعملية الحفز الكيميائي لها أهمية اقتصادية كبري في كثير من الصناعات، حيث أن زيادة سرعة إنتاج المواد و استهلاك طاقة أقل هي من متطلبات الجدوى الاقتصادية للمشروعات. و كثيرة هي الصناعات التي تحتاج إلى مواد حافزة و بدونها لا تقوم هذه الصناعات، و منها صناعة الأسمدة النتروجينية عبر تحضير الأمونيا، و إنتاج الأحماض المعدنية مثل الكبريتيك و النيتريك، و صناعة تكسير البترول، و صناعة البلمرات مثل البولي إثيلين، و صناعة هدرجة الزيوت و الهيدروكربونات غير المشبعة. و تعد الأنزيمات أرقى المواد الحافزة للتفاعلات الحيوية مثل عملية الهضم و بناء البروتين و تمثيل المواد الغذائية.

المادة الحافزة:

هي أي مادة تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي و لا ُتستهلك و لا تبدأ التفاعل. إذا قللت المادة من سرعة التفاعل ُتسمى مادة حافزة سلبية negative catalyst.

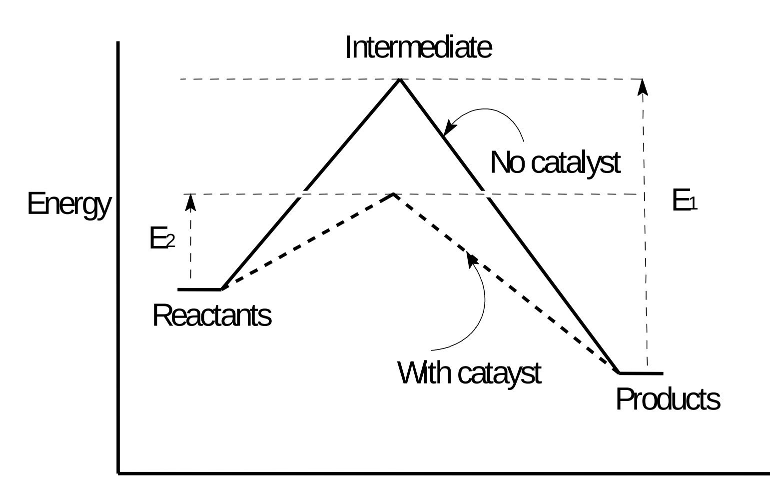
كيفية عمل المادة الحافزة:

يسير التفاعل الكيميائي عادة في مسار يشمل عدة خطوات تحتاج كل خطوة إلى طاقة للتنشيط. و كلما كانت طاقة تنشيط التفاعل عالية نتوقع أن يكون التفاعل بطيء و يحتاج إلى مده بالحرارة لزيادة سرعته. في وجود مادة حافزة جيدة للتفاعل تدخل المادة الحافزة في خطوة أو أكثر من خطوات التفاعل المؤثرة في تحديد سرعته. و يشمل ذلك تكوين مواد وسيطة بين المادة الحافزة و المواد المتفاعلة، ثم يتم في خطوات تالية استرجاع المادة الحافزة و ظهور المواد الناتجة. و المحصلة هي زيادة معدل خروج جزيئات النواتج و استهلاك طاقة أقل مقارنة بحالة التفاعل غير المحفوز. و يصور شكل (2-1) عملية الحفز بطريقة مبسطة، حيث يلاحظ أن التفاعل غير المحفوز يحتاج إلى طاقة تنشيط E_1 أعلى من طاقة تنشيط التفاعل المحفوز E_2. و يمكن كتابة معادلتين للتعبير عن التفاعل غير المحفوز (i) و التفاعل المحفوز (ii) كما يلي:

i) $A \; \{ \; A^{\#} \rightarrow B$ (2-1)

ii) $A + \text{catalyst} \; \{ \; [A\text{-catalyst}] \rightarrow B + \text{catalyst}$ (2-2)

$A \equiv$ Reactant , $B \equiv$ Product , $A^{\#} \equiv$ Intermediate



شكل (2-1): طاقة التنشيط في حالتي التفاعلين المحفوز و غير المحفوز

لاحظ أن الحافز يجب أن يدخل التفاعل و يخرج ثانية ، أي لا يُستهلك و لا يدخل في تركيب المواد الناتجة. و بجانب هذا التأثير الحفزي السابق شرحه فإن هناك حفز من نوع آخر يخص تفاعلات الإلكتروليتات ، و يعرف بتأثير الملح الحفزي catalytic salt effect و سيشرح فيما بعد.

و بغرض تسهيل الدراسة يمكن تقسيم الحفز الكيميائي إلى قسمين: الحفز المتجانس والحفز غير المتجانس، و ذلك حسب طبيعة الوسط الذي يتم فيه التفاعل و الحالة الفيزيائية التي تتواجد عليها المواد المتفاعلة و المادة الحافزة.

١. الحفز المتجانس:

يقصد به الحفز الذي يتم في المحاليل و أشباهها مثل الغرويات، و تكون المادة الحافزة و المواد المتفاعلة ذائبة في مذيب مناسب. و عادة تزيد سرعة التفاعل المحفوز طرديا مع زيادة تركيز المادة الحافزة. و من هذه الحوافز الهامة الأحماض و القلويات، و المواد المؤكسدة و المختزلة والمتراكبات و غيرها ، و حوافز البلمرة، و أخيرا الأنزيمات.

الأحماض و القواعد:

هناك كثير من التفاعلات التي يتم التحكم في سرعتها من خلال الحفز بالأحماض والقواعد أو بعبارة أكثر مباشرة من خلال التحكم في الأس أو الرقم الهيدروجيني pH . و يتم ذلك عبر إطلاق أيونات الهيدروجين H^+، أو بصورة أكثر واقعية H_3O^+، عند استخدام حمض كمادة حافزة. كما تعمل القواعد كمواد حافزة عبر استقبال هذا الأيون أو إطلاق أو توليد أيون OH^- في الوسط. و قد يدخل الحمض أو القاعدة مباشرة في التفاعل و يخرج في خطوة تالية بعد إتمام دوره كمادة حافزة.

و بجانب الأحماض و القواعد البسيطة التركيب مثل أحماض الهيدروكلوريك و الخليك ، و مثل هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيد الأمونيوم، فقد تستخدم البلمرات المحتوية على مجموعات فعالة

مثل الكربوكسليك COOH- و السلفونيك SO_3H-. ومن أمثلة ذلك استخدام بولي استيرين سلفونيك polystyrenesulfonic acid في حفز التميؤ الحمضي للاستر.

$$\left[-CH_2-CH(C_6H_4SO_3H)-CH_2-CH(C_6H_4SO_3H)-\right]_n$$

Polystyrenesulfonic acid

مثال١ : هلجنة الأسيتون

تتأثر سرعة عملية هلجنة الكيتونات ketones (RCOR') و الألدهيدات aldehyde (RCHO) بالرقم الهيدروجيني، و يُعتبر الحمض أو القاعدة مادة حافزة، و تكون سرعة التفاعل أبطأ ما يمكن في الوسط المتعادل وتزيد السرعة مع زيادة تركيز الحمض أو القاعدة. و الهلجنة halogenation هي استبدال ذرة هيدروجين من المركب العضوي بذرة هالوجين، مثل اليود أو البروم أو الكلور أو الفلور. ومن الواضح هنا أن ميكانيكية التفاعل المحفوز تعتمد على نوع المادة الحافزة (حمض أم قاعدة).

أ- في الوسط الحمضي:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 + HA \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3-\underset{\underset{OH^+}{\parallel}}{C}-CH_3 + A^- \quad \text{(slow)}$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH^+}{\parallel}}{C}-CH_3 + A^- \overset{k_2}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + HA$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + I_2 \xrightarrow{k} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2I + HI$$

و حسب الميكانيكية السابقة تصبح المعادلة المعبرة عن حركية تفاعل الهلجنة في الوسط الحمضي على الصورة:

$$Rate = k_2 [CH_3COHCH_3^+] [A^-] \qquad (2\text{-}3)$$

و يمكن الحصول على تركيز $CH_3COHCH_3^+$ باستخدام العلاقة:

$$K_1 = [CH_3COHCH_3^+] [A^-] / [CH_3COCH_3] [HA] \qquad (2\text{-}4)$$

$$[CH_3COHCH_3^+] = [CH_3COCH_3] [HA] / [A^-] \qquad (2\text{-}5)$$

$$Rate = k_1 k_2 [CH_3COCH_3] [HA] \qquad (2\text{-}6)$$

و توضح المعادلة الأخيرة أن سرعة التفاعل Rate تعتمد على تركيز كل من الأسيتون و الحمض.

ب- في الوسط القلوي:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + B \xrightarrow[slow]{k_1} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2^- + BH^+$$

$$\downarrow I_2$$

$$HI + B \xleftarrow{BH^+} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2I + I^-$$

و حسب الميكانيكية السابقة تصبح المعادلة المعبرة عن حركية تفاعل الهلجنة في الوسط القاعدي على الصورة:

$$Rate = k_1 \text{ [acetone] [base]} \qquad (2\text{-}7)$$

حيث يتضح أن سرعة التفاعل Rate تعتمد على تركيز كل من الكيتون و القاعدة.

مثال٢ : تميؤ الاستر في الوسط الحمضي

عملية التميؤ هي إضافة الماء، أو بصورة أدق H^+ و OH^- إلى مادة كيميائية فتتحلل المادة إلى نواتج جديدة يدخل في تركيبها الأيونان المكونان للماء. فمثلا تميؤ الملح يُنتج الحمض و القاعدة المكونين للملح، و يُنتج تميؤ الاستر بالمثل الحمض و الكحول المكونين للاستر. و تزيد سرعة عملية تميؤ الاستر مع زيادة تركيز الحمض. و تُفترض الميكانيكية التالية لهذه العملية:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' + H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\oplus}{\underset{\underset{H}{|}}{O}}R' \quad \text{(slow)}$$

$$\downarrow HOH$$

$$R'-OH + R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + H^+$$

المواد الريدوكسية **Redox catalyst**:

هي مواد أو أيونات يتم أكسدتها أو اختزالها أثناء الحفز ، ثم تُستعاد الحالة الأصلية في خطوة تالية. و من الأمثلة على هذا النوع من الحفز ما يقوم به أيون الفضة Ag^{+} من حفز لأكسدة أيون التليريوم Tl^{+} بايون السريك Ce^{4+}.

التفاعل غير المحفوز:

$$Tl^{+} + 2Ce^{4+} \rightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+} \qquad (2\text{-}8)$$

التفاعل المحفوز يتم وفق الميكانيكية الآتية:

$$Ce^{4+} + Ag^{+} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} Ce^{3+} + Ag^{++}$$

$$Ag^{++} + Tl^{+} \xrightarrow[slow]{k} Tl^{++} + Ag^{+}$$

$$Tl^{++} + Ce^{4+} \xrightarrow[fast]{} Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

$$Tl^{+} + 2Ce^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

و يمكن استنتاج أن المعادلة الحركية للتفاعل المحفوز على الصورة:

$$Rate = k\,[Ag^{++}]\,[Tl^{+}] \qquad (2\text{-}9)$$

$$K = [Ce^{3+}]\,[Ag^{++}] / [Ce^{4+}]\,[Ag^{+}] \qquad (2\text{-}10)$$

و بالتعويض عن الأيون غير الثابت Ag^{++} من معادلة الاتزان، نحصل على:

$$Rate = k\,K\,[Tl^{+}]\,[Ce^{4+}]\,[Ag^{+}] / [Ce^{3+}] \qquad (2\text{-}11)$$

حفز البلمرة **Polymerization catalysis**:

لعل أشهر الأمثلة على البلمرة الحفزية في الصناعة هو بلمرة الإيثيلين و الأولفينات عموما، عند الضغوط العادية، باستخدام حافز زيجلر و نتا Ziegler-Natta catalysis، و هو ما جعل الأكياس البلاستيكية الشفافة واسعة الانتشار. و يتكون الحافز من تفاعل هاليدات عناصر انتقالية مثل Ti, Cr, Zr, V مع ألكيل alkyl عناصر غير انتقالية مثل Al, Mg. و من المعروف أنه يصعب جداً بلمرة الإيثلين وغيره من الاولفينات و الحصول على بلمرات ذات وزن جزيئي عالٍ بدون هذا النوع من الحوافز.

الأنزيمات **Enzymes**:

هي مواد حافزة للتفاعلات الحيوية داخل جسم الكائن الحي. و الأنزيمات على درجة عالية من التخصص بحيث يحتاج كل نوع من التفاعلات إلى أنزيم خاص به. و تتكون الأنزيمات من جزء بروتيني يسمى الببتيد peptide و جزء يحتوي على مجموعات فعالة هي المسؤولة عن الحفز، حيث تلتصق هذه

المجموعات بالمادة المتفاعلة في أكثر من مكان و تؤدي إلى إتمام تفاعلها. و يعود تخصص الأنزيم إلى التركيب المتباين للأحماض الأمينية المكونة للجزء البروتيني من الأنزيم.

ومن الأمثلة على تفاعلات الأنزيمات:

- تحلل السكر و البروتين و النشويات
- تكوين البروتين
- البناء الضوئي للسكر و النشا
- أكسدة الطعام إلى CO_2 و H_2O للحصول على الطاقة

أمثلة على الأنزيمات:

- تميؤ السكريات و يقوم بها أنزيم lysozyme
- تحول النظائر و يقوم بها أنزيم isomerase
- نزع الهيدروجين و يقوم بها أنزيم hydrogenase

و قد يكون الأنزيم متخصصاً في مادة واحدة أو مجموعة فعالة واحدة مثل:

- أنزيم L-lactate hydrogenase
- أنزيم alcohol dehydrogenase

حركية تفاعلات الأنزيمات وفق معادلة ميكلس و منتين Michaelis-Menten:

في كثير من تفاعلات الأنزيمات يمكن وضع الميكانيكية المبينة فيما يلي لوصف تفاعلات الأنزيمات، حيث E يمثل الأنزيم و R المادة المتفاعلة و RE الوسيط المتكون بين المادة المتفاعلة و الأنزيم و P هو الناتج. و تسمى تلك النوعية من التفاعلات بتفاعلات التشبع و هي كثيرة الوقوع في الأحياء.

$$R + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [RE] \xrightarrow{k_2} P + E \qquad (2\text{-}12)$$

و يمكن استنتاج معادلة ميكلس و منتين الحركية كما يلي:

عند الاتزان يكون تركيز الأنزيم الكلى $[E]_t$ موزع بين جزئين، جزء متحد مع المادة المتفاعلة [RE] وجزء حر يمكنه المشاركة في الحفز [E]:

$$[E]_t = [RE] + [E]$$

$$k_1 [R] [E] = k_{-1} [RE]$$

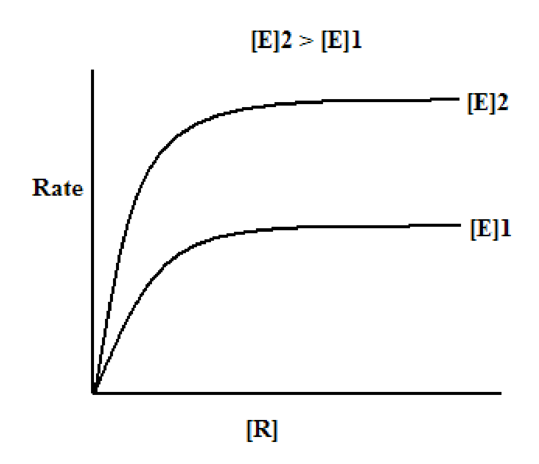
$$[E] = [E]_t - [RE]$$

$$[RE] = \frac{[R] [E]_t}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [R]}$$

$$Rate = k_2 [RE]$$

$$Rate = \frac{k_2 [R] [E]}{k_M + [R]} \quad , \quad k_{-1}/ k_1 = k_M \qquad (2-13)$$

و تسمى المعادلة الأخيرة بمعادلة ميكلس و منتين و يسمى الثابت بثابت ميكلس و هو مميز لكل تفاعل بيولوجي. و يمكن تمثيل معادلة ميكلس و منتين بيانيا كما هو موضح في الشكل (2-2). ويتضح من المعادلة أن سرعة التفاعل المحفوز بالأنزيم يزيد مع زيادة تركيز المادة المتفاعلة في البداية ، ثم يقل تأثيرها عند الوصول إلى تركيزات عالية. و لكن سرعة التفاعل تزيد مع زيادة تركيز الأنزيم باستمرار.



شكل (2-2): التمثيل البياني لمعادلة ميكلس و منتين

٢. الحفز غير المتجانس:

في هذا النوع من الحفز تكون المادة الحافزة صلبة عادةً، و يتم التفاعل على سطحها عبر اشتراك سطح المادة الحافزة مع المواد المتفاعلة في تكوين وسيط نشط يتحول بعد ذلك إلى نواتج، ثم يُستعاد سطح المادة الحافزة مرة أخرى ليدخل مرة ثانية في عملية الحفز. و من الواضح هنا أن سرعة التفاعل المحفوز تعتمد على مساحة السطح المتاحة، و لهذا يجب أن تكون المادة الحافزة على صورة مسحوق دقيق قدر الإمكان لتعظيم الاستفادة منها. و لما كان سطح المادة الحافزة يدخل في تكوين روابط قوية مع المواد المتفاعلة، ثم يحدث تكسير للروابط بعد ذلك، فإنه يجب أن نتوقع نوع من التخصص للمواد الحافزة، و هو ما تحتاج إليه التفاعلات الكيميائية. و على ذلك فهناك مواد حافزة معينة لنوعيات معينة من التفاعلات. و تختلف كفاءة حفز المادة تجاه نفس التفاعل أحيانا مع الشكل البلوري المتواجدة عليه المادة الحافزة. و لفهم ميكانيكية عمل المواد الحافزة الصلبة يجب دراسة ظاهرة الإمتزاز adsorption ، وقد خصصت الوحدة الثالثة من هذا المقرر لذلك. و على المستوى الصناعي يُعد هذا النوع من الحفز هام للغاية في كثير من الصناعات، مثل صناعة الأسمدة و التي تحتاج إلى تكوين الأمونيا في تفاعل حفزي يلعب فيه الحديد دور المادة الحافزة. و يعتبر تكسير زيت البترول من الصناعات التي تحتاج إلى مواد حافزة، مثل الزيوليت zeolite. و تتطلب عمليات تكوين كثير من الكيماويات الوسيطة و الخاصة عمليات حفز، مثل نزع ماء الكحول alcohol dehydration، و نزع الهيدروجين dehydrogenation، و الهدرجة hydrogenation، و تكوين الحلقات cyclization. و من أهم المواد الحافزة المعادن و الأكاسيد المعدنية.

الحفز بالمعادن:

تظهر المعادن، و بخاصة التي تنتمي إلى ما يعرف في الجدول الدوري للعناصر بالعناصر الانتقالية transition metals، نشاطا حفزي واضح، و متخصص أحيانا، تجاه تفاعلات غازية هامه على الصعيد الصناعي. و من تلك العناصر: الحديد و النيكل و الكوبالت و الفضة و البلاتين و الذهب و الباليديوم. و من المعروف أن تلك المعادن تقوم بامتزاز كيميائي chemisorption متخصص للغازات. فمثلاً يُمتز الهيدروجين كيميائيا على المعادن W, Ni, Pt ، بينما لا يحدث له امتزاز كيميائي على Cu, Al. و تحتاج الغازات المتفاعلة بخاصة إلى مواد حافزة تقربها من بعضها أثناء عملية الامتزاز مما يسرع من التفاعل. و من الممكن تقسيم العوامل المحددة لكفاءة المعدن الحفزية إلى عاملين: عامل إلكتروني electronic factor و عامل هندسي geometric factor.

- العامل الإلكتروني:

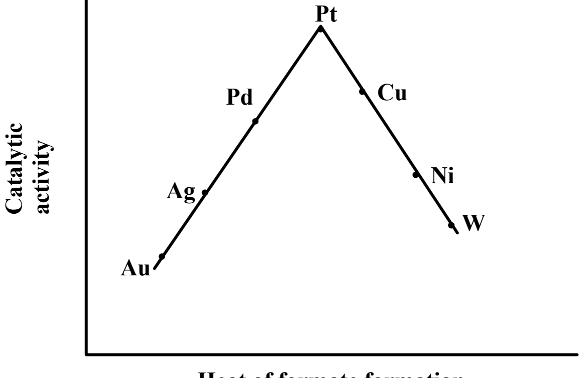
يقصد بالعامل الإلكتروني نوع العنصر و مدى موائمة التركيب الإلكتروني لمدارت التكافؤ في المعدن مع متطلبات الحفز و تكوين روابط مع المواد المتفاعلة. حيث ينتظر حدوث انتقال للإلكترونات بين المعدن الحافز و المادة المتفاعلة أثناء عملية الامتزاز الضرورية لإتمام التفاعل. و يوضح المثال الآتي ذلك.

مثال١:- نزع الكربوكسيل من حمض الفورميك formic acid decarboxylation:

يمكن استخدام أغلب العناصر الانتقالية في حفز تفاعل نزع الكربوكسيل من حمض الفورميك وفق المعادلة:

$$HCOOH \xrightarrow{catalyst} CO_2 + H_2 \qquad (2\text{-}14)$$

و في محاولة لتفسير اعتماد سرعة التفاعل على نوع المعدن، أُقتِرح أن هناك علاقة بين النشاط الحفزي catalytic activity للمعدن و حرارة تكوين ملح فورمات المعدن heat of formate formation. و يصور شكل (2-3) اعتماد النشاط الحفزي للمعدن على حرارة تكوين الفورمات. يظهر الشكل أن هناك زيادة ابتدائية في النشاط الحفزي مع زيادة حرارة تكوين الفورمات، حتى الوصول إلى النهاية العظمى للنشاط في حالة البلاتين، و بعد ذلك يحدث انخفاض في النشاط مع زيادة حرارة تكوين الفورمات. و لتفسير النتائج أفُترض أن المواد الوسيطة المتكونة من تفاعل حمض الفورميك مع المعدن تشبه في تركيبها ملح الفورمات. و يعني المنحنى البياني بركاني الهيئة أن المعادن التي على يسار المنحنى تُكون مع حمض الفورميك أملاح فورمات ضعيفة، و بالتالي يكون تكوين الفورمات هو العامل المحدد لكفاءة الحفز. أما العناصر التي على اليمين فتُكون فورمات قوية و يكون تكسير هذه الفورمات هو العامل المحدد لكفاءة الحفز. و يعتبر البلاتين هنا الحالة المثالية التي تقدم أنسب قوة ربط كيميائي مع حمض الفورميك قبل تكسيره.



شكل (2-3): اعتماد نشاط المعادن الحفزي لتكسير حمض الفورميك على حرارة تكوين ملح الفورمات

و لتوضيح ميكانيكية الحفز المعدني يعرض المثال القادم عملية أكسدة غاز أول أكسيد الكربون على معدن الباليديوم Pd ، و لهذا التفاعل أهمية تطبيقية حيث يمكن أن يستخدم في المركبات للتخلص من الغاز الضار قبل خروج العادم للجو و تحويله إلى غاز أقل ضررا للبيئة و هو غاز ثاني أكسيد الكربون.

مثال٢:- أكسدة أول أكسيد الكربون على الباليديوم:

$$CO + 1/2 O_2 \xrightarrow{Pd} CO_2 \qquad (2\text{-}15)$$

و فيما يلي الميكانيكية المُقترحة لعملية الحفز:

$$O_2 + 2S \rightarrow 2O_{ads} \qquad (2\text{-}16)$$
$$CO + S \rightarrow CO_{ads} \qquad (2\text{-}17)$$
$$O_{ads} + CO_{ads} \rightarrow CO_2 + 2S \qquad (2\text{-}18)$$
$$CO + O_{ads} \rightarrow CO_2 + S \qquad (2\text{-}19)$$

حيث S يمثل منطقة حفزية على السطح الحافز.

- العامل الهندسي:

يمكن للكثير من المعادن التبلور في أكثر من شكل بلوري، و يتبع ذلك انتظام ذرات المعدن في شبكات بلورية مختلفة الأبعاد. و لما كان تفاعل بعض المواد مع ذرات سطح المعدن أثناء الحفز يتطلب تكوين روابط لها أبعاد محددة، فإن بعض الأشكال البلورية للمعدن قد تظهر نشاطا أعلى من بعض الأشكال الأخرى.

مثال:- تكوين الأمونيا على الحديد

$$N_2 + 3H_2 \underset{}{\overset{Fe}{\rightleftharpoons}} 2NH_3 \qquad (2\text{-}20)$$

يتم التفاعل وفق الميكانيكية الآتية:

$$N_2 + 2S \} 2N_{ads} \qquad (2\text{-}21)$$
$$H_2 + 2S \} 2H_{ads} \qquad (2\text{-}22)$$
$$N_{ads} + H_{ads} \} NH_{ads} + S \qquad (2\text{-}23)$$
$$NH_{ads} + H_{ads} \} NH_{2\,ads} + S \qquad (2\text{-}24)$$
$$NH_{2ads} + H_{ads} \} NH_3 + S \qquad (2\text{-}25)$$

حيث S يمثل منطقة حفزية على السطح الحافز. و يظهر حفز تكوين الأمونيا بالحديد اعتماداً واضحاً على العامل الهندسي للمادة الحافزة، حيث وجد أن نسب النشاط الحفزي للحديد، عند درجة حرارة ٥٢٥ درجة مئوية و ضغط كلي يساوي ٢٠ جوي، كما يلي:

$$Fe(111) : Fe(100) : Fe(110) = 400 : 25 : 1$$

حيث Fe(111) و Fe(100) و Fe(110) ثلاث صور بلورية للحديد.

تسمم المادة الحافزة:

و ترتبط بعملية الحفز أيضا عملية مضادة و هي عملية تسمم المادة الحافزة catalyst poisoning، و بخاصة عندما تكون المادة الحافزة صلبة. و يقصد بتسمم المادة الحافزة فقدان النشاط الحفزي للمادة بسبب امتزاز (امتصاص على السطح) لبعض المواد بحيث يصبح جزء من السطح غير قادر على المساهمة في عملية الحفز. و يؤدي وجود المادة السامة للحفز و لو بتركيز متناهي في الصغر إلى فقد ملحوظ في النشاط الحفزي. وفي الصناعة يجب مراعاة التخلص من هذه المواد (السموم) قدر الإمكان لضمان استمرار عمل المادة الحافزة.

مثال: تسمم النيكل في تفاعل تكوين الميثان ببقايا كبريتيد الهيدروجين:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + H_2O \qquad (2\text{-}26)$$

لوحظ التأثر الشديد لتثبيط نشاط النيكل الحفزي تجاه التفاعل السابق في وجود بقايا من كبريتيد الهيدروجين H_2S ، و الذي يتواجد في الأجواء الصناعية و البيئة بصفة عامة.

الحفز بالأكاسيد:

تلعب الأكاسيد دورا هاما في الحفز غير المتجانس، و بخاصة أكاسيد المعادن، مثل أكسيد الألمونيوم و أكسيد المنجنيز.

مثال:- نزع الماء من الكحولات على أكسيد الألمونيوم من النوع ألفا

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\alpha\text{-}Al_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2O \qquad (2\text{-}27)$$

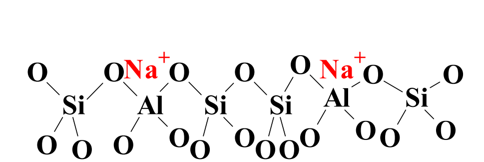
وُتفسر عملية نزع الماء من الكحول بافتراض أن سطح الألومينا (أكسيد الألمونيوم) مُهيدر جزئيا partially hydrated، بمعنى وجود جزء من السطح في صورة أكسجين و هيدروكسيل، كما هو مبين في الميكانيكية الآتية:

$H_2C{-}CH_3$ / O / H ; O O–H ; Al_2O_3 → H–C(H)–C(H)(H)(H) / O / H···O, H–O ; Al_2O_3 → H–C⊕(H)–C⊖(H)(H)(H) / O / H···O, H–O ; Al_2O_3 → $CH_2{=}CH_2$ + H_2O

و مما يؤيد الميكانيكية السابقة أن هيدرة hydration الأكسيد (أي تحويل كل السطح إلى هيدروكسيل) يُفشِل الحفز. و لا يبدو أن أيون الألمونيوم (حمض لويس) يدخل في التفاعل حيث لا يؤدي إضافة قاعدة مثل البريدين إلى فشل الحفز.

الزيوليتات Zeolite:

هي عبارة عن نوع من الصخور المسامية المنتمية إلى السيليكات الألمونيومية Aluminosilicates (Al, Si, O, Na). و للزيوليت إمكانية استبدال بعض أيوناته مع أيونات المحلول، و عليه يمكن تعديل الزيوليت ليناسب عملية الحفز المطلوبة، حيث يمكن استبدال جزئي لأيون الصوديوم بأي كتيون مناسب مثل أيون الهيدروجين . والزيوليت قد تكون طبيعية أو صناعية تحضر في المختبر. و تلعب هذه المواد دورا هاما في الحفز المتخصص كحمض أو قاعدة. و تعتبر الزيوليتات في تخصصها تجاه التفاعلات الكيميائية المقابل غير العضوي للأنزيمات. و يعود التخصص الحفزي للزيوليت إلى وجود نوعيات متباينة الحموضة أو القاعدية ، و إلى أمكانية التواجد في صورة حافز مسامي دقيق المسام إلى حدود الأبعاد الجزيئية. و تتميز الزيوليتات بالثبات عند درجات حرارة عالية و كفاءة الحفز لارتفاع تركز المواقع الحفزية داخل مسامها. و هذا يؤهل الزيوليت للعمل كحافز حمضي في كثير من العمليات الصناعية مثل تكسير البترول oil cracking. و يعرض الشكل الآتي لصورتين من صور زيوليت بسيط.

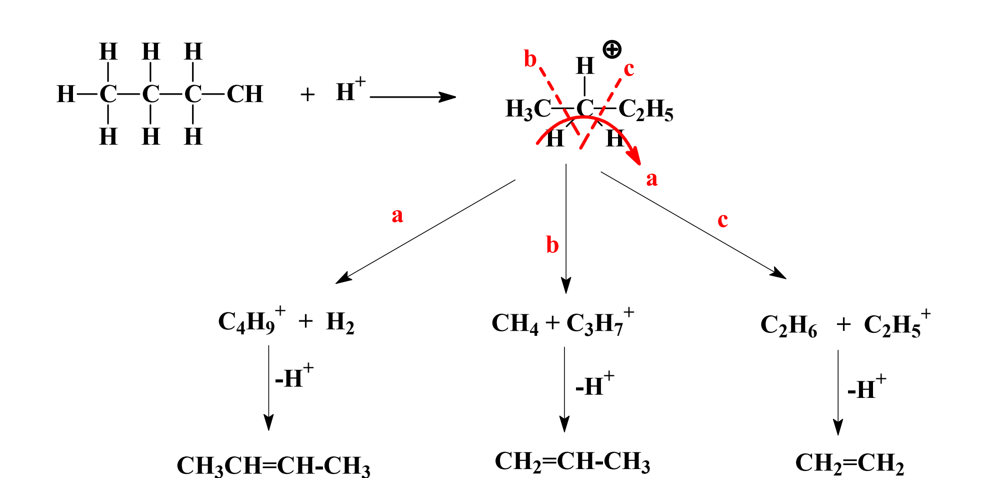


Sodium From

Hydrogen Form

مثال: تكسير البرفانات paraffins cracking:

يتم تكسير البرفانات عبر عملية منح بروتون من الزيوليت للبرفان، يليه عملية تكسير للبرفان و خروج نواتج برافينية أقصر و نواتج أوليفينية olefins، و بالطبع البروتون، كما في تكسير البيوتان العادي n-butane:



تأثير الملح الحفزي catalytic salt effect:

بجانب المواد الحافزة التي تسرع التفاعل من خلال الاشتراك في الخروج من التفاعل، يلاحظ أن للإلكتروليتات تأثير حفزي لتفاعل الأيونات مختلف. و يعزى هذا النشاط الحفزي إلى تأثير الإلكتروليت على التركيز الفعال activity للمواد المتفاعلة من الأيونات. و يختلف التركيز المحضر concentration من المواد الأيونية عن التركيز الفعال، و الذي يحدد نشاط الأيون في التفاعل. ومن المعروف أن التركيز الفعال لأي أيون يعتمد على القوة الأيونية ionic strength للمحلول وفق معادلة ديباي و هيكل Debye-Huckel:

$$\text{Log } f\pm = -A Z_A Z_B (U)^{1/2} \qquad (2\text{-}28)$$

حيث $f\pm$ متوسط معامل الفعالية للإلكتروليت، وZ_A و Z_B شحنتا الأيونين المكونين للإلكتروليت، و U القوة الأيونية للمحلول، و A ثابت.

$$U = \tfrac{1}{2} \sum (m_i Z_i)^2 \qquad (2\text{-}29)$$

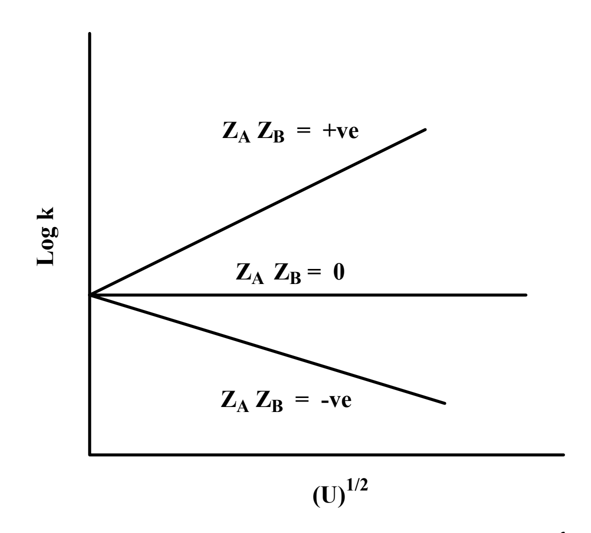
حيث m_i و Z_i هما مولاريتا الأيون و شحنته. و قد درس برونستد BrØnsted و غيره هذا التأثير على سرعة التفاعلات الأيونية. و بافتراض التفاعل الآتي:

$$A^{A+} + B^{B+} \} \quad (AB)^{A+B} \rightarrow \text{Products} \qquad (2\text{-}30)$$

و توصل برونستد إلى المعادلة الآتية:

$$\log k = C + A Z_A Z_B (U)^{1/2} \qquad (2\text{-}31)$$

حيث k ثابت سرعة التفاعل، و C ثابت. و يمكن تمثيل المعادلة السابقة بيانيا، فنحصل على ثلاثة خطوط حسب ناتج ضرب الشحنتين:



- إذا كانت Z_A و Z_B موجتان أو سالبتان يحدث حفز موجب و يزيد ثابت سرعة التفاعل مع زيادة قوة المحلول الأيونية.
- إذا كانت Z_A موجبة و Z_B سالبة ، أو العكس، يحدث تثبيط للتفاعل، و يقل ثابت سرعة التفاعل مع
زيادة قوة المحلول الأيونية.
- إذا كانت Z_A أو Z_B صفر (أي جزيء و ليس أيون)، لا يحدث حفز أو تثبيط و لا يتغير ثابت سرعة التفاعل مع زيادة قوة المحلول الأيونية.

إمتحان ذاتي

١. ما المقصود بما يلي:

أ- المادة الحافزة　　　ب- المادة السامة للحوافز

ج- الحفز غير المتجانس　　　د- العامل الهندسي في الحفز بالمعادن

٢. ناقش ميكانيكية نزع الماء من الكحول باستخدام أكسيد الألمونيوم كمادة حافزة.

٣. ناقش ميكانيكية تكوين الأمونيا باستخدام الحديد كمادة حافزة، مع توضيح دور العامل الهندسي.

٤. تكلم عن ما يلي:

أ- الحفز الملحي　　　ب- الزيوليت　　　ج- الحوافز الريدوكسية

د- المعادن كمواد حافزة

٥. ناقش ميكانيكية حفز تميؤ الاستر بالأحماض.

٦. تكلم عن ميكانيكية الحفز بالإنزيمات و معادلة ميكلس و منتن.

إجابة الامتحان الذاتي

١. المادة الحافزة: هي أي مادة تؤثر (تسرع عادة) على سرعة التفاعل دون أن تستهلك فيه أو تبدأه.

أ. المادة السامة: هي مادة إذا تواجدت ولو بنسبة بسيطة تؤدي إلى تثبيط عمل المادة الحافزة ، من خلال امتزاز شديد غير عكسي على سطح المادة الحافزة.

ب. الحفز غير المتجانس: هو الحفز الذي يتم في وسط غير متجانس، و غالبا ما تكون المادة الحافزة صلبة.

ج. العامل الهندسي في الحفز: يحدث ذلك في حالة الحفز بالمعادن لبعض التفاعلات، حيث يلعب الشكل البلوري دورا هاما في كفاءة الحافز، مثل اعتماد تكوين الأمونيا على الشكل البلوري للحديد.

٢. ميكانيكية نزع الماء من الكحولات على أكسيد الألمونيوم من النوع ألفا:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\alpha\text{-}Al_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

و تفسر عملية نزع الماء من الكحول بافتراض أن سطح الألومينا (أكسيد الألمونيوم) مُهيدر جزئيا ، بمعنى وجود السطح في صورة أكسجين و هيدروكسيل، كما هو مبين:

H_2C-CH_3, O, H ; O $O-H$ / Al_2O_3 → Al_2O_3 → Al_2O_3 → $CH_2{=}CH_2$ + H_2O

و مما يؤيد الميكانيكية أن هيدرة الأكسيد (أي تحويل كل السطح إلى هيدروكسيل) يفشل الحفز. ولا يبدو أن أيون الألمونيوم يدخل في التفاعل حيث لا يؤدي إضافة قاعدة مثل البريدين إلى فشل الحفز.

٣. تكوين الأمونيا على الحديد وفق التفاعل العكسي:

$$N_2 + 3H_2 \underset{}{\overset{Fe}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$$

و يتم التفاعل وفق الميكانيكية الآتية (حيث S يمثل منطقة حفزية على السطح الحافز):

$N_2 + 2S \} 2N_{ads}$

$H_2 + 2S \} 2H_{ads}$

$N_{ads} + H_{ads} \} NH_{ads} + S$

$NH_{ads} + H_{ads} \} NH_{2\,ads} + S$

$NH_{2ads} + H_{ads} \} NH_3 + S$

و يظهر حفز تكوين الأمونيا بالحديد اعتمادا واضحاً على العامل الهندسي للمادة الحافزة، حيث وجد أن النشاط الحفزي للحديد عند درجة حرارة ٥٢٥ درجة مئوية و ضغط كلي يساوي ٢٠ جوي كما يلي:

$$Fe(111) : Fe(100) : Fe(110) = 400 : 25$$

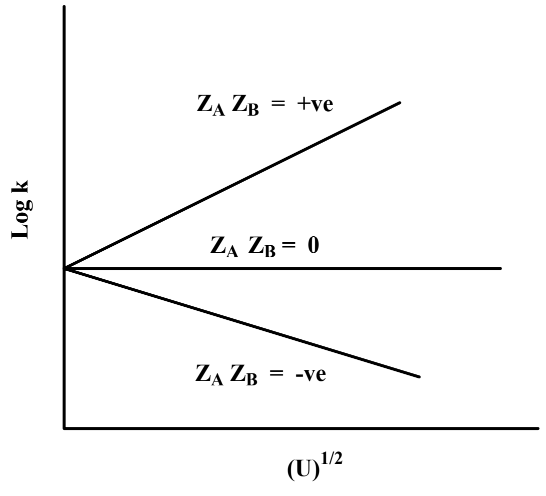
٤. أ- الحفز الملحي: هو ما يلاحظ من تأثير للإلكتروليتات (و بخاصة الأملاح) على سرعة تفاعلات الأيونات. درس برونست BrØnsted و غيره هذا التأثير على سرعة التفاعلات الأيونية. و بافتراض التفاعل الآتي:

$$A^{A+} + B^{B+} \} \quad (AB)^{A+B} \rightarrow \text{Products}$$

و توصل برونست إلى المعادلة الآتية:

$$\log k = C + A Z_A Z_B (U)^{1/2}$$

ووفق نوعية الشحنات يكون التأثير، كما يوضحه الرسم البياني الآتي:



ب- الزيوليت: هي عبارة عن نوع من الصخور المسامية المنتمية إلى السيليكات الألمونيومية Aluminosilicates (Al, Si, O, Na). و للزيوليت إمكانية استبدال بعض أيوناته مع أيونات المحلول، وعليه يمكن تعديل الزيوليت ليناسب عملية الحفز المطلوبة، حيث يمكن استبدال جزئي لأيون الصوديوم بأي كتيون مناسب مثل أيون الهيدروجين . وهي قد تكون طبيعية أو صناعية تحضر في المختبر. و تلعب هذه المواد دورا هاما في الحفز المتخصص كحمض أو قاعدة. و تعتبر الزيوليتات في تخصصها تجاه التفاعلات الكيميائية المقابل غير العضوي للأنزيمات. و يعود التخصص الحفزي للزيوليت إلى وجود نوعيات متباينة الحموضة أو القاعدية ، و إلى أمكانية التواجد في صورة حافز مسامي دقيق المسام إلى حدود الأبعاد الجزيئية. و تتميز الزيوليتات بالثبات عند درجات حرارة عالية و كفاءة الحفز لارتفاع تركز المواقع الحفزية داخل مسامها. و هذا يؤهل الزيوليت للعمل كحافز حمضي في كثير من العمليات الصناعية مثل تكسير البترول oil cracking.

ج- الحوافز الريدوكسية: هي مواد أو أيونات يتم أكسدتها أو اختزالها أثناء الحفز ، ثم تُستعاد الحالة الأصلية في خطوة تالية. و من الأمثلة على هذا النوع من الحفز ما يقوم به أيون الفضة Ag^+ من حفز لأكسدة أيون التليريوم Tl^+ بايون السريك Ce^{4+}.

التفاعل غير المحفوز:

$$Tl^+ + 2Ce^{4+} \rightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

التفاعل المحفوز يتم وفق الميكانيكية الآتية:

$$Ce^{4+} + Ag^+ \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} Ce^{3+} + Ag^{++}$$

$$Ag^{++} + Tl^+ \xrightarrow[\text{slow}]{k} Tl^{++} + Ag^+$$

$$Tl^{++} + Ce^{4+} \xrightarrow[\text{fast}]{} Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

$$Tl^+ + 2Ce^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

يمكن استنتاج أن المعادلة الحركية للتفاعل المحفوز على الصورة:

$$Rate = k\,[Ag^{++}]\,[Tl^+]$$
$$K = [Ce^{3+}]\,[Ag^{++}] / [Ce^{4+}]\,[Ag^+]$$

و بالتعويض عن الأيون غير الثابت Ag^{++} من معادلة الاتزان، نحصل على:

$$Rate = k\,K\,[Tl^+]\,[Ce^{4+}]\,[Ag^+] / [Ce^{3+}]$$

د- المعادن كمواد حافزة: تظهر المعادن، و بخاصة التي تنتمي إلى ما يعرف في الجدول الدوري للعناصر بالعناصر الانتقالية، نشاطا حفزيا واضحاً، و متخصصاً أحيانا، تجاه تفاعلات غازية هامة على الصعيد الصناعي. و من تلك العناصر: الحديد و النيكل و الكوبالت و الفضة و البلاتين و الذهب و البالديوم. ومن المعروف أن تلك المعادن تقوم بامتزاز كيميائي متخصص للغازات. فمثلا يمتز الهيدروجين كيميائيا على المعادن W, Ni, Pt ، بينما لا يحدث له امتزاز كيميائي على المعادن Cu, Al . و تحتاج الغازات المتفاعلة بخاصة إلى مواد حافزة تقربها من بعضها أثناء عملية الامتزاز مما يسرع من التفاعل. و من الممكن تقسيم العوامل المحددة لكفاءة المعدن الحفزية إلى عاملين: عامل إلكترون، و يقصد به نوعية المادة الحافزة، و عامل هندسي، و يقصد به الحالة البلورية للمعدن.

٥. ميكانيكية تميؤ الاستر في الوسط الحمضي: عملية التميؤ هي إضافة الماء، أو بصورة أدق H^+ و OH^- ، إلى مادة كيميائية فتتحلل المادة إلى نواتج جديدة يدخل في تركيبها الأيونان المكونان للماء. فمثلا تميؤ الملح ينتج الحمض و القاعدة المكونين للملح، و ينتج تميؤ التستر بالمثل الحمض و الكحول

المكونين للاستر. و تزيد سرعة عملية تميؤ الاستر مع زيادة تركيز الحمض. و تفترض الميكانيكية التالية لهذه العملية:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' + H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\oplus}{\underset{H}{O}}R' \quad \text{(slow)}$$

$$\xrightarrow{HOH} R'-OH + R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + H^+$$

٦. هي مواد حافزة للتفاعلات الحيوية داخل جسم الكائن الحي. و الأنزيمات على درجة عالية من التخصص بحيث يحتاج كل نوع من التفاعلات إلى أنزيم خاص به. و تتكون الأنزيمات من جزء بروتيني يسمى الببتيد peptide و جزء يحتوي على مجموعات فعالة هي المسؤولة عن الحفز، حيث تلتصق هذه المجموعات بالمادة المتفاعلة في أكثر من مكان و تؤدي إلى إتمام تفاعلها. و يعود تخصص الأنزيم إلى التركيب المتباين للأحماض الأمينية المكونة للجزء البروتيني من الأنزيم. ومن الأمثلة على تفاعلات الأنزيمات: تحلل السكر و البروتين و النشويات و تكوين البروتين والبناء الضوئي للسكر و النشا وأكسدة الطعام إلى CO_2 و H_2O للحصول على الطاقة. و من الأنزيمات: أنزيم lysozyme ،و أنزيم isomerase ، و أنزيم hydrogenase، و قد يكون الأنزيم متخصصاً في مادة واحدة أو مجموعة فعالة واحدة مثل أنزيم L-lactate hydrogenase ،و أنزيم alcohol dehydrogenase. و حركية تفاعلات الأنزيمات كما يعبر عنها بالميكانيكية الآتية:

$$R + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [RE] \xrightarrow{k_2} P + E$$

تتم عادة وفق معادلة ميكلس و منتين:

$$Rate = \frac{k_2 \ [R] \ [E]}{k_M + [R]}$$

و يتضح من المعادلة أن سرعة التفاعل المحفوز بالأنزيم يزيد مع زيادة تركيز المادة المتفاعلة في البداية ، ثم يقل تأثيرها عند الوصول إلى تركيزات عالية. و لكن سرعة التفاعل تزيد مع زيادة تركيز الأنزيم باستمرار.

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

كيمياء السطح

كيمياء السطح

3

الجدارة: معرفة خواص السطوح السائلة و الصلبة و دور السطوح في الحفز الكيميائي.

الأهداف :

١. أن يعين الطالب مساحة سطح بودرة من الامتزاز الكيميائي.
٢. أن يقدر الطالب قدرة المواد المازة على امتزاز مواد معينة.
٣. أن يعين الطالب قطر الثقب المتوسط و عدد المسام في الوحدة الوزنية من مادة صلبة مسامية مثل الفحم.
٤. أن يحدد الطالب نوع الامتزاز من شكل منحنى الإمتزاز.

الوقت المتوقع للدراسة : أربع ساعات في الفصل الدراسي.

متطلبات الجدارة: دراسة وحدة الديناميكا الحرارية الكيميائية في هذه الحقيبة.

كيمياء السطح

يتميز السطح البيني بين الأطوار أحيانا بنشاط غير معتاد مقارنة بنشاط وسط الطور، مما يجعل دراسة السطح البيني بين الأطوار مهماً في الكيمياء و بخاصة في دراسة الحفز الكيميائي غير المتجانس وكذلك الغرويات و الكيمياء الكهربية. و تهتم كيمياء السطح بهذه الدراسات و خاصة ظاهرة الامتزاز (الادمصاص) adsorption و تعني تركيز مادة ما على سطح مادة أخرى بسبب قوى التجاذب بين المادة المازة adsorbent و المادة الممتزة adsorbate. أما الامتصاص absorption فهو تشبع مادة في كل أجزائها بالمادة الممتصة.

صور الامتزاز:

١- إمتزاز سائل على سائل:

عند إضافة كمية صغيرة من مادة نشطة سطحيا surfactant،مثل الأحماض الدهنية طويلة السلسلة الكربونية، إلى الماء تترتب جزيئات الحمض الدهني علي سطح الماء و تؤثر على توتره السطحي. و مثل هذا النوع من الامتزاز هام لصناعة المنظفات والتشحيم و المستحلبات.

٢- إمتزاز غاز على صلب:

سندرس هذا النوع بتوسع لأهميته في صناعة المواد الحافزة catalysts الضرورية لتصنيع كثير من المواد، مثل الأمونيا و البلمرات و المهدرجات و الأحماض المعدنية.

و في عملية امتزاز غاز على صلب يجب التنبيه إلى أن الغاز لا يخترق الصلب و إلا كانت العملية امتصاصاً و ليست إمتزازاً. و قد تتكون طبقة ممتزة واحدة أو أكثر على سطح الصلب، حسب نوع الامتزاز (كيميائي أو فيزيائي). و يلخص الجدول (3-1) الفروق بين النوعين. و من الواضح أن الامتزاز الكيميائي

Chemisorption هو الأهم في الدراسات الكيميائية من الامتزاز الفيزيائي Physisorption.

جدول (3-1): الفروق بين الامتزاز الكيميائي و الامتزاز الفيزيائي.

الإمتزاز الكيميائي Chemisorption	الإمتزاز الفيزيائي Physisorption
- تتكون طبقة واحدة على السطح - حرارة الامتزاز أعلى من ٢٠ كيلو سعر للجزيء - تعتمد على نوع الغاز الممتز و المادة المازة - يمكن أن تحدث في درجات الحرارة العالية - يقل معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز - تتكون روابط كيميائية بين الغاز الممتز والمادة المازة	- تتكون طبقات عديدة على السطح - لا تزيد حرارة الامتزاز عن ١٠ كيلو سعر للجزيء - تعتمد على الغاز الممتز فقط - تحدث عند درجات أقل من غليان الغاز الممتز - يزيد معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز - قوى التجاذب هي قوي فان درفال

حرارة الإمتزاز:

في جميع عمليات الامتزاز تنطلق حرارة تسمى حرارة الإمتزاز. أي أن عملية الامتزاز هي عملية طاردة للحرارة exothermic. و يعود السبب في ذلك إلى قانون الديناميكا الحرارية الآتي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3\text{-}1)$$

حيثΔH حرارة الامتزاز وΔS التغير في الأنتروبي وΔG التغير في الطاقة الحرة وT درجة الحرارة المطلقة. وكما سُيدرس في وحدة الديناميكا الحرارية (الوحدة الخامسة)، فإن ΔG هي مقدار سالب لعمليه تلقائية مثل الإمتزاز، و في عملية الامتزاز ΔS سالبة بسبب انخفاض عشوائية الغاز و انتظامه على سطح المادة المازة مقارنة بحالة الغاز قبل الإمتزاز. و هكذا يجب أن تكون ΔH سالبة دائما. في الامتزاز الكيميائي تتكون روابط كيميائية، و لهذا تكون أكبر من ٢٠ كيلو سعر للجزيء، بينما لا تتكون روابط كيميائية في حالة الامتزاز الفيزيائي، بل عملية تكثيف للغاز الممتز، لهذا لا تزيد حرارة الامتزاز الفيزيائي عن ١٠ كيلو سعر للجزيء. و لما كانت الروابط الكيميائية تتكون بين ذرات معينة وفق تركيبها الالكتروني، فإن الامتزاز الكيميائي هو امتزاز متخصص، يعتمد على نوع الغاز و المادة المازة.

مثال: يختلف ناتج تكسير الكحول الإيثيلي حسب المادة الحافزة ، نحاس أم ألومينا :

في الحفز بالنحاس: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$

في الحفز بالألو مينا: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$

التفاعل الأول في وجود النحاس يسمى نزع الماء dehydration و التفاعل الثاني في وجود ألومينا يسمى نزع الهيدروجين dehydrogenation.

أيضا تعتمد سرعة التفاعل، ليس على نوع مادة الحافز، بل علي التركيب البلوري في بعض الأحيان.

مثال: تصنيع النشادر (الأمونيا) في و جود الحديد كعامل حافز:

$$N_2 + 3H_2 \} 2NH_3$$

حيث وجد أن سرعة التفاعل تعتمد على نوع بلورة الحديد:

$$Fe(111) : Fe(100) : Fe(110) = 400 : 25 : 1 \quad \square$$

يمتز الهيدروجين كيميائيا على المعادن W, Ni, Pt ، بينما لا يحدث له امتزاز كيميائي على Cu, Al. و بالطبع يمكن امتزاز الهيدورجين فيزيائيا على الجميع. في الامتزاز الفيزيائي لمجموعة من الغازات على نفس المادة المازة يزيد مقدار الامتزاز مع انخفاض الدرجة الحرجة لإسالة الغاز. يعرض الجدول (2-3) كمية الغاز الممتز على جرام واحد من الفحم عند درجة حرارة ٢٥ مئوية و ضغط جوي مساو للوحدة.

جدول (2-3): اعتماد كمية الغاز الممتز على نوع الغاز الممتز أو درجة الإسالة للغاز.

الغاز	كمية الغاز الممتز / سم³	درجة الإسالة / درجة مئوية
ثاني أكسيد الكبريت SO_2	٣٤٠	١٥٧
الأمونيا NH_3	١٣٦	١٣٠
ثاني أكسيد الكربون CO_2	٦٠	٣١
نتروجين N_2	١١	١٤٧ -
هيدروجين H_2	٢	٢٤٦ -

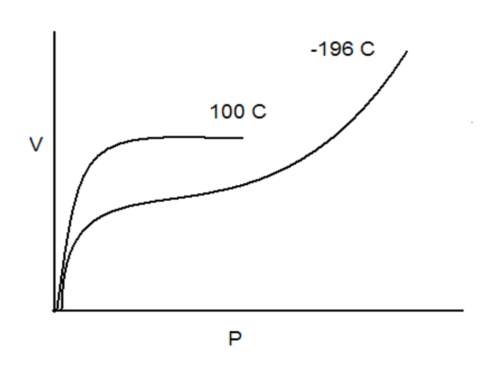
أيزوثرم الامتزاز Adsorption isotherm

الأيزوثرم هو علاقة بين متغيرين في العملية أو التفاعل عند ثبوت درجة الحرارة، مثل تغير ضغط غاز مع حجمه عند درجة حرارة ثابتة أو تغير كمية الغاز الممتز مع ضغط الغاز عند درجة حرارة معينة. وتسمى العلاقة الرياضية و كذلك التمثيل البياني لها أيزوثرم. في عملية الامتزاز يكون الأيزوثرم عبارة عن علاقة أو رسم بين كمية الغاز الممتز و ضغط الغاز. و كثيرا ما يؤخذ حجم الغاز الممتز عند الظروف القياسية ($STP = 1\ atm\ ,\ 0\ ^oC$) كمعبر عن كمية الغاز الممتز. و من التجارب أمكن ملاحظة تعدد أشكال أيزوثرم الإمتزاز، حسب نوع الغاز و المادة الصلبة المازة و كذلك درجة الحرارة. و يعرض الشكل (3-1) لأيزوثرم امتزاز النتروجين عند درجتي الحرارة ١٠٠ و - ١٩٦ مئوية على الفحم الحيواني.

عند درجة الحرارة العالية يحدث الامتزاز الكيميائي فقط، بينما يحدث النوعان عند درجة الحرارة المنخفضة. و يمكن تمثيل عملية الامتزاز بالمعادلة الآتية:

$$\text{Solid} + \text{Gas} \leftrightarrow \text{adsorbed gas} + \text{heat} \qquad (3\text{-}2)$$

و كقاعدة عامة، تقل كمية الغاز الممتز مع رفع درجة الحرارة، بينما تزيد مع ارتفاع الضغط وفق قاعدة لو شاتليه. تقول القاعدة أن العملية، عند الاتزان، تقاوم المؤثر مثل درجة الحرارة أو الضغط بالتحرك في



شكل (3-1): أيزوثرم امتزاز النتروجين عند درجتي الحرارة ١٠٠ و - ١٩٦ مئوية على الفحم الحيواني.

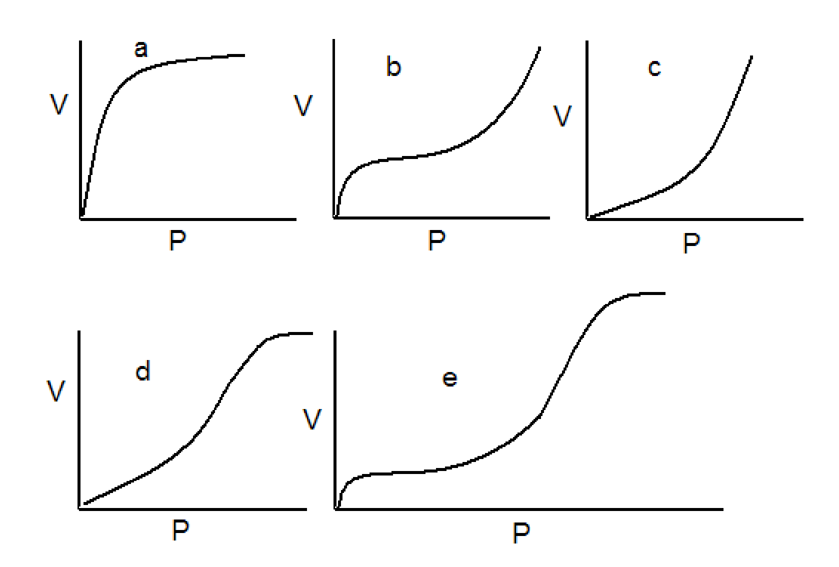
الاتجاه المعاكس للمؤثر. في المعادلة (3-2) تنتج حرارة يقاومها التفاعل بتقليل كمية الغاز الممتز، وحيث أن الامتزاز يصاحب بانخفاض الضغط نتيجة الامتزاز فزيادة الضغط تؤدي إلى مزيد من الإمتزاز.

أشكال أيزوثرم الإمتزاز:

يمكن تلخيص الحالات المختلفة لأيزوثرم الامتزاز في الخمسة أشكال المبينة في الشكل (3-2)، وُيسببها ثلاث أنوع مختلفة من الامتزاز وهي:

١. إمتزاز الطبقة الواحدة monolayer و هو النوع الكيميائي (شكل a).
٢. إمتزاز الطبقات المتعددة علي سطح مصمت non-porous وهو من النوع الفيزيائي (أشكال b-c).
٣. إمتزاز الطبقات المتعددة علي سطح مسامي porous وهو من النوع الفيزيائي (أشكال d-e). و هو يشمل أيضا التكثيف في المسام و الأنابيب الشعرية. لاحظ أن الشكلين b, e يظهران كلا من الامتزاز الكيميائي (في المرحلة الأولى) و الامتزاز الفيزيائي (فيما بعد). يتضح من الشكل a أن الامتزاز الكيميائي يؤدي إلى حالة تشبع مع ارتفاع الضغط، حيث لا تزيد كمية الغاز الممتز بعد الوصول إلى حالة التشبع. وتسمى كمية الغاز الممتز للوصول إلى حالة التشبع بسعة الطبقة الواحدة، و لها أهمية كبرى في تقدير مساحة سطح المواد المجزأة تجزئة دقيقة في صورة مسحوق. يفسر الامتزاز الكيميائي بعدة نماذج، لعل من أبسطها أيزوثرم لانجمير Langmuir isotherm.





شكل (3-2): أيزوثرم الإمتزاز في الحالات المختلفة.

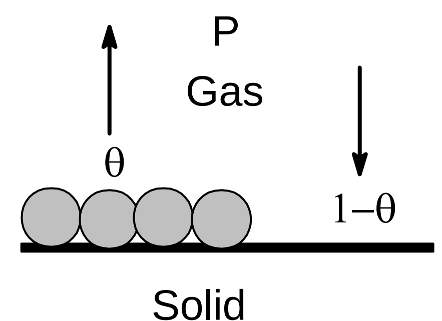
أيزوثرم لانجمير:

الافتراضات:

١. سمك الطبقة الممتزة علي سطح الصلب الماز لا تزيد عن طبقة واحدة غير متحركة.

٢. عملية الامتزاز هي عملية اتزان ديناميكي يتساوى فيها معدل الامتزاز على الجزء العاري من السطح مع معدل تبخر الغاز الممتز من الجزء المغطى من السطح ، انظر الشكل (3-3).

٣. حرارة الامتزاز لا تعتمد على كمية الغاز الممتز.



شكل (3-3): الاتزان الديناميكي لعملية الامتزاز وفق لانجمير.

الاشتقاق:

بتطبيق الافتراض الثاني نحصل على: معدل الإمتزاز(V_f) = معدل التبخر(V_b)

$$V_f = K_f P (1-\theta) \qquad (3\text{-}3)$$

$$V_b = K_b \theta e^{-Q/RT} \qquad (3\text{-}4)$$

حيث K_f ثابت يعطى من النظرية الحركية للغازات، و P ضغط الغاز، و θ هو كسر السطح المغطى، و(θ -1) هو كسر السطح العاري، و K_b ثابت، و Q حرارة الامتزاز و R ثابت الغازات و T درجة الحرارة المطلقة. من تساوي المعادلتين (3-3) و (3-4) نستطيع الحصول على المعادلة المبسطة:

$$\theta / (1- \theta) = K P \qquad (3-5)$$

حيث $K= (K_f/K_b)\ e^{Q/RT}$، و هو ثابت يعتمد على نوع الغاز و المادة الصلبة. و المعادلة (3-5) هي أيزوثرم لانجمير، و يمكن إعادة كتابته على الصورة:

$$\theta = K P / (1 + K P) \qquad (3-6)$$

و عمليا يقدر كسر السطح المغطى بالمقدار:

$$\theta = V / V_m \qquad (3-7)$$

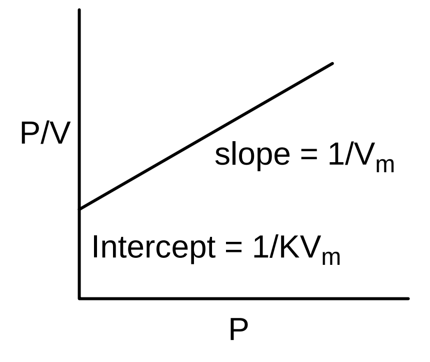
حيث V هو حجم الغاز الممتز و V_m هو سعة الطبقة الواحدة (أقصى حجم من الغاز الممتز لتكوين طبقة واحدة كاملة) و ذلك عند θ =1. من المعادلتين (3-6) و (3-7) نحصل على المعادلة:

$$V/V_m = K P / (1 – K P) \qquad (3-8)$$

وللحصول على ثابت الإمتزاز K و سعة الطبقة الواحدة V_m، نقوم بإعادة ترتيب المعادلة (3-9) للحصول على المعادلة الآتية:

$$P/V = 1/KV_m + P/V_m \qquad (3-9)$$

من الرسم البياني للمعادلة السابقة كما في الشكل (3-4)، نحصل على الميل و يساوي مقلوب سعة الطبقة الواحدة، و القاطع و يساوي مقلوب حاصل ضرب ثابت الاتزان و سعة الطبقة الواحدة. و ثابت الاتزان يعطى بقسمة الميل على القاطع.



شكل (3-4): الرسم البياني لمعادلة لانجمير.

تقدير مساحة السطح:

من أهم تطبيقات أيزوثرم لانجمير هو تقدير مساحة سطح مسحوق المادة المازة. ولأهمية ذلك في الحفز الكيميائي و غيره من التطبيقات نُوضح الطريقة. يتم عمليا دراسة امتزاز غاز معلوم مساحة السطح التي يشغلها جزيء واحد من الغاز على سطح المادة المطلوب معرفة مساحة سطح الجرام منها. يتم تعيين كسر السطح المغطى كدالة في ضغط الغاز، ثم يرسم علاقة بيانية مثل الرسم السابق وتُعين منه سعة

الطبقة الواحدة V_m. نطبق العلاقة الآتية للحصول على مساحة السطح لكل جرام من المادة عند استخدام غاز النتروجين:

$$A(m^2) = V_m\,(cm^3) \times 6.02 \times 10^{23} \times 16.2\,(\acute{A}^2) \times 10^{-20} / 22414 \qquad (3\text{-}10)$$

حيث المقدار $16.2\ \acute{A}^2$ هو المساحة التي يشغلها جزيء النتروجين، و المقدار 6.02×10^{23} هو عدد أفوجادرو، و المقدار 22414 هو حجم المول من الغاز عند الظروف القياسية (1 atm, 273K). و يجب التنبه إلى أن سعة الطبقة الواحدة يتم استخدامها عند الظروف القياسية. و يمكن عمليا تعيين سعة الطبقة الواحدة عن أي درجة حرارة و بعد ذلك يتم تقديرها عند الظروف القياسية وفق المعادلة الآتية، بفرض صحة قانون الغاز المثالي:

$$P^o V_m / T^o = P\,V / T \qquad (3\text{-}11)$$

حيث Vهي السعة المعينة عمليا عند درجة الحرارة T و الضغط P و $P^o = 1$ atm و $T^o = 273$ K .

تعيين حرارة الامتزاز (Q):

بتطبيق معادلة كلاوسيس و كليبرون على الامتزاز الكيميائي كعملية إتزان، يمكن حساب حرارة الامتزاز من معرفة الضغط اللازم للوصول إلى كمية ممتزة معينة من الغاز عند درجات حرارة مختلفة. عند استعمال درجتي الحرارة T_1, T_2 نحصل على الضغطين P_1, P_2 اللازمين للوصول إلى نفس كسر السطح المغطى، و هكذا:

$$\ell n\,(P_2/P_1) = (Q/R)\ \{(T_2 - T_1) / T_2T_1\} \qquad (3\text{-}12)$$

عندما يكون الامتزاز الكيميائي وفق أيزوثرم لانجمير، يمكن الاستفادة من ثابت الاتزان عوضا عن الضغط ، حيث إنه لنفس كسر السطح المغطى يكون $K \propto 1/P$. و على ذلك:

$$\ell n\,(K_1/K_2) = (Q/R)\ \{(T_2 - T_1) / T_2T_1\} \qquad (3\text{-}13)$$

سؤال١: احسب حرارة امتزاز النتروجين على الفحم الحيواني عند امتزاز حجم مقداره ٠,٩ سم³ لكل جرام، علما بأن الضغط عند ١٩٠ كلفن كان ٤,٨ جوي و كان ٣٢ جوي عند ٢٥٠ كلفن.

الحل: نطبق العلاقة

$$\ell n\,(P_2/P_1) = (Q/R)\ \{(T_2 - T_1) / T_2T_1\}$$
$$\ell n\,(32/4.8) = (Q/2)\ \{(250\text{-}190)/190\times250\}$$
$$Q = 3003.7\ cal\ mol^{-1}$$

سؤال٢: احسب مساحة جرام من مادة حافزة تمتز النتروجين حتى سعة الطبقة الواحدة ٢,٨٦ سم³ عند الظروف القياسية.

الحل: نطبق العلاقة

$$A(m^2) = V_m\,(cm^3) \times 6.02 \times 10^{23} \times 16.2\,(\acute{A}^2) / 22414$$
$$= 2.86 \times 6.02 \times 10^{23} \times 16.2\,(\acute{A}^2) \times 10^{-20} / 22414$$
$$= 124.4\ m^2$$

أيزوثرم تمكن:

افترض لانجمير في اشتقاق أيزوثرمه أن حرارة الامتزاز ثابتة و لا تعتمد على كسر السطح المغطى و أن الجزيئات الممتزة لا تتحرك على السطح. الواقع أن هذا غير دقيق، و لمعالجة ذلك اشتق تمكن أيزوثرم يأخذ في الاعتبار اعتماد حرارة الامتزاز على كسر السطح المغطى، على الصورة:

$$Q = \Delta H^o (1- \beta \theta) \qquad (3\text{-}14)$$

حيث ΔH^o هي التغير في الإنثالبي القياسي للإمتزاز و β ثابت. حسب الافتراض يجب أن تقل حرارة الامتزاز كلما زاد كسر السطح المغطى. بإدخال التعديل تصبح المعادلة (3-4) في الصورة:

$$V_b = K_b\, \theta \exp\{- \Delta H^o (1- \beta \theta)/RT\} \qquad (3\text{-}15)$$

و بالتقدم مثل لانجمير نساوي $V_f = V_b$، لنحصل على

$$K_f\, P\, (1- \theta) = K_b\, \theta \exp\{- \Delta H^o (1- \beta \theta)/RT\} \qquad (3\text{-}16)$$

و لتبسيط العلاقة السابقة، نجمع المقادير الثابتة في ثابت واحد فنحصل على

$$D\, P = \{\theta /(1- \theta)\} \times e^{C\theta} \qquad (3\text{-}17)$$

$$D = K_f/K_b \exp\{\Delta H^o/RT\} \qquad (3\text{-}18)$$

$$C = \Delta H^o\beta/RT \qquad (3\text{-}19)$$

عند درجات امتزاز متوسطة، يمكن اعتبار أن: $\theta /(1- \theta) \approx 1$ ، و تصبح المعادلة (3-19)، بعد أخذ لوغاريتمي الطرفين، على الصورة:

$$\theta = (1/C)\, \ell n\, P + G \qquad (3\text{-}20)$$

حيث: $G = (1/C)\, \ell n\, D$. المعادلة (3-21) هي أيزوثرم تمكن، و يمكن ملاحظة أن θ تزيد خطيا مع P، و هي تنطبق عند درجات امتزاز متوسطة $\theta \approx 0.5$.

معادلة BET:

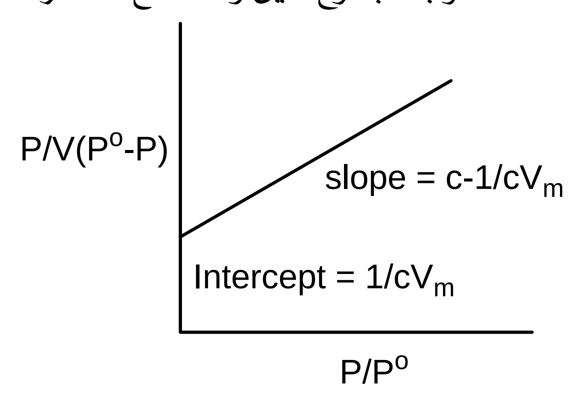
توصل إلى هذه المعادلة العلماء: برانور و إميت و تيلر Brunauer-Emmett-Teller، و هي للإمتزاز الفيزيائي متعدد الطبقات. و تستنتج المعادلة وفق طريقة لانجمير و بنفس الافتراضات و لكن يسمح هنا بتعدد الطبقات الممتزة. وتكتب المعادلة على الصورة:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C(P/P^o)}{[1-(P/P^o)]\left[1+(P/P^o)\ (C-1)\right]} \qquad (3\text{-}21)$$

حيث C ثابت و P^o الضغط البخاري المشبع للغاز الممتز. و للاستفادة من المعادلة يمكن كتابتها على الصورة:

$$\frac{P}{V(P^o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m}\ \frac{P}{P^o} \qquad (3\text{-}22)$$

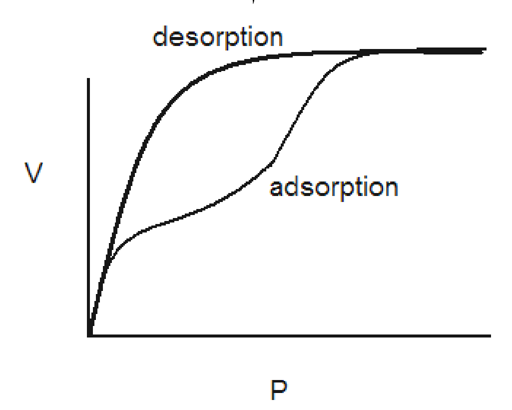
و برسم $P/V(P^o-P)$ مقابل P/P^o ، نحصل على خط مستقيم ميله $C-1/CV_m$ و قاطعه $1/CV_m$. وللحصول على سعة الطبقة الواحدة V_m نأخذ مقلوب مجموع الميل و القاطع ،انظر الشكل (3-5).



شكل (3-5): الرسم البياني لمعادلة EBT للإمتزاز عديد الطبقات .

الإمتزاز على المواد الصلبة المسامية :

تُقسم المسام حسب القطر إلى ثلاثة أصناف: المسامات الدقيقة micropores و هي أقل من 10nm و المسامات الكبيرة macropores و هي اكبر من 100nm والمسامات المتوسطة mesopores و هي بين الصنفين السابقين 10-100 nm. و يمثل الفخار و الفحم صور

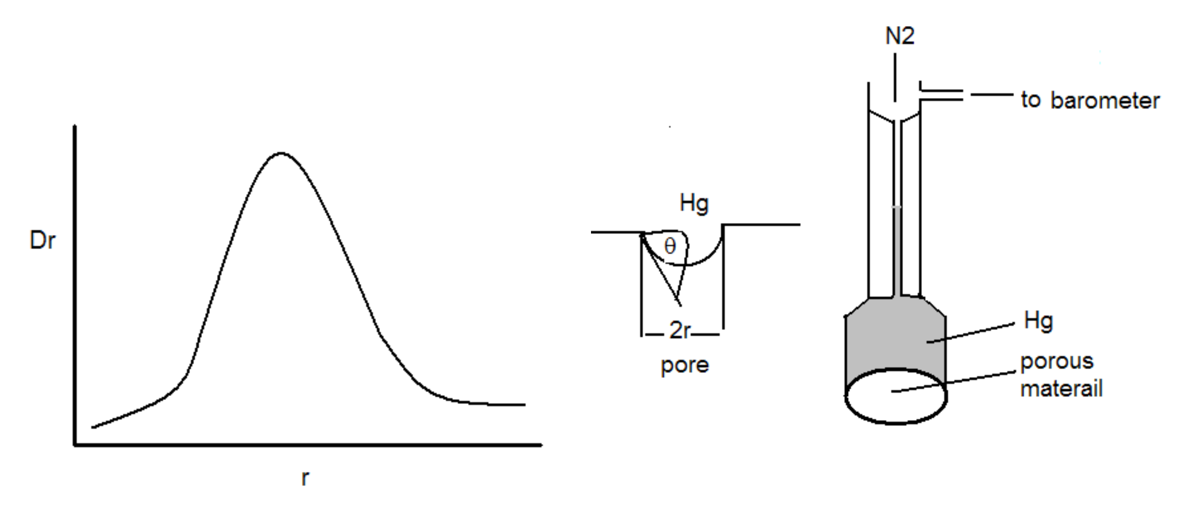


شكل (3-6): أيزوثرم الامتزاز و التبخر من مادة مازة مسامية.

شائعة لهذه المواد. و يظهر الامتزاز علي سطح هذه المواد المسامية ما يعرف بالتخلف الإمتزازي، كما يظهر في الشكل (3-6). حيث لا ينطبق منحنى الامتزاز مع منحني عملية طرد الغاز الممتز desorption، وهو مما يميز المواد المسامية. و يعزى هذا السلوك إلى تباين الضغط الذي يبدأ عنده تكثيف الغاز داخل المسام P_1 و الضغط الذي يحدث عنده تبخر الغاز الممتزP_2، حيث دائما $P_1>P_2$.

تقدير قطر الثقب (المسام):

لتقدير نصف قطر المسام يستخدم مقياس المسام porosimeter المبين في الشكل (3-7). الجهاز عبارة عن انتفاخ يحتوي على عينة من المادة المسامية المفرغة تماما من الهواء.



شكل (3-7): مقياس مسام المواد المسامية، وتغيير دالة توزيع قطر الثقب مع قطر الثقب.

يملأ الانتفاخ بالزئبق حتى علامة معينة على الأنبوبة الشعرية التي تعلو الانتفاخ. وباستخدام غاز خامل مثل النتروجين يُجبر الزئبق على دخول المسام التي لا يستطيع دخولها لارتفاع الضغط داخل المسام، وذلك وفق معادلة لابلاس:

$$\Delta P = 2\,\gamma \cos\theta / r \qquad (3\text{-}23)$$

حيث ΔP هو فرق الضغط فوق سطح منحني و γ التوتر السطحي للزئبق، وθ زاوية البلل ، و r نصف قطر الثقب. يعين المانومتر ΔP، و يمكن تعيين γ للزئبق مع المادة المسامية، و بمعلومية θ للزئبق يمكن حساب نصف قطر الثقب حسب المعادلة (3-23). و يستدل على دخول الزئبق من انخفاض الزئبق في الأنبوبة الشعرية للجهاز. و لما كانت المسامات ليست واحدة القطر، بل متنوعة، فمن المهم أيضا معرفة دالة توزيع المسام D_r و هي وصف لتغير عدد المسامات مع نصف قطر الثقب. و يمكن التوصل إلى دالة توزيع المسام من العلاقة:

$$D_r = -\,(P/r)\, d(V-V_o)/dP \qquad (3\text{-}24)$$

حيث V هو حجم المسام أكبر r من عند ضغط P و V_o حجم جميع المسام. و برسم D_r مقابل r يمكن تقدير متوسط نصف قطر المسام الذي يمثل أغلب المسام، كما هو مبين في الشكل الموضوع يمين مقياس المسام. و من المهم إدراك أن الضغط اللازم لدخول الزئبق يزيد مع نقص نصف قطر الثقب كما يظهر بوضوح من الجدول (3-3):

جدول (3-3) : اعتماد الضغط اللازم لدخول الزئبق في الثقب على نصف قطر الثقب لفحم مسامي.

الضغط اللازم لدخول الزئبق الثقب(atm)	قطر الثقب (nm)
1.7	8550
98	147
197	74
296	49
395	37
493	29
592	25
691	21

الإمتزاز من المحاليل:

لهذا النوع أهمية كبيرة في إزالة الألوان و الملوثات من المياه و عوادم الصناعة قبل الصرف الصحي الآمن، وذلك عبر امتزاز هذه المواد على مادة مازة قوية مثل الفحم المنشط أو الطفلة أو السيليكا. و كثيرا ما نصادف تحقق أيزوثرم لانجمير أو تمكن عند دراسة امتزاز مواد مثل حمض الخليك أو حمض الأكساليك على الفحم ، أو عند دراسة تثبيط تآكل المعادن بمواد شديدة الامتزاز على سطح المعادن مثل امتزاز الأمينات طويلة السلسلة و الثيويوريا على الصلب و التراي أزول على النحاس. ولعل أشهر أيزوثرم لإمتزاز المواد الذائبة في المحاليل على مواد مازة عديدة هو أيزوثرم فريندليش reundlich isotherm :

$$W_a = K\,C^{1/n} \qquad (3\text{-}25)$$

حيث K و n ثابتان يعتمدان على المادة المازة و المادة الممتزة و W_a هي وزن المادة الممتزة لكل جرام من المادة المازة و هي C تركيز الاتزان (تركيز المادة الممتزة في المحلول بعد عملية الامتزاز).

إمتحان ذاتي

١. اذكر الفرق بين نوعي الإمتزاز: الكيميائي و الفيزيائي.

٢. عرف ما يلي:

أ. سعة الطبقة الواحدة.

ب. الإمتزاز الفيزيائي.

ج. الإمتزاز الكيميائي.

د. حرارة الإمتزاز.

٣. اذكر إحدى صور معادلة لانجمير و وضح بالرسم كيفية الحصول على كل من ثابت الاتزان و سعة الطبقة الواحدة.

٤. وضح كيفية تعيين مساحة سطح مسحوق من دراسة الإمتزاز.

٥. اذكر معادلة فريندليش للإمتزاز من المحاليل، ووضح بالرسم كيفية الحصول على ثوابت المعادلة.

٦. وضح قصور معادلة لانجمير للإمتزاز الكيميائي و كيف استطاع تمكن تعديل المعادلة.

٧. اذكر المعادلة التي تختص بالإمتزاز الفيزيائي، ووضح كيفية الحصول على سعة الطبقة الواحدة.

٨. اذكر كيفية تقدير حجم المسام لمادة مسامية.

٩. ضع علامة (√) أمام العبارات الصحيحة و (×) أمام العبارات الخاطئة:

أ. حرارة الامتزاز تكون موجبة أو سالبة حسب نوع الإمتزاز.

ب. الإمتزاز الكيميائي يتم في صورة طبقة واحدة.

ج. الإمتزاز الكيميائي يتميز بارتفاع حرارة الامتزاز مقارنة بالإمتزاز الفيزيائي.

د. الإمتزاز الكيميائي يعتمد على نوع المادة المازة و لا يعتمد على المادة الممتزة.

١٠. عند إضافة جرام من الفحم الحيواني إلى ١٠٠ ملي لتر من محلول ٠,١ عياري من حمض الخليك، وجد أن التركيز قد انخفض بعد الوصول إلى الاتزان إلى ٠,٠١ عياري. بفرض أن الامتزاز يتم وفق أيزوثرم لانجمير،و علما بأن ثابت الاتزان يساوي ١٠٠٠ جزيء لكل لتر، احسب سعة الطبقة الواحدة. و إذا كانت المساحة التي يشغلها الجزيء الممتز على الفحم هي ٢٣ انجستروم فاحسب المساحة الكلية لجرام الفحم.

١١. يمتز حمض الأكساليك على الفحم الحيواني وفق معادلة فريندليش. في تجربة و جد أن إضافة جرام من الفحم الحيواني إلى ٢٠٠ ملي لتر من محلول ٠,٥ مول من حمض الأكساليك تؤدي إلى خفض التركيز، بعد الوصول إلى الاتزان، إلى ٠,٣٥ مول. بفرض أن الثابت $n = 2$، احسب ثابت الاتزان.

١٢. احسب حرارة امتزاز حمض الخليك على جرام من الفحم الحيواني إذا كان تركيزا الاتزان هما ٠,٢ مول و ٠,٠٥ مول عند درجتي الحرارة ٢٥ و ٤٠ مئوية و كسر السطح المغطى يساوى ٠,٥

١٣. احسب حرارة امتزاز حمض الفورميك على جرام من الفحم الحيواني إذا كان تركيز الاتزان عند درجة حرارة ٢٠ مئوية و كسر السطح ٠,٢٥ هو ٠,٠٥ مول و كان تركيز الاتزان عند درجة حرارة ٤٠ مئوية و كسر السطح ٠,٥ هو ٠,٤٥ مول. الامتزاز يتم وفق لانجمير.

١٤. احسب مساحة سطح ١٠ جرامات من مسحوق مادة حافزة سجلت سعة طبقة واحدة من النتروجين مقدارها ٠,٢١ سم٣ لكل جرام عند الظروف القياسية. المساحة التي يشغلها جزيء النتروجين عند نفس الظروف ١٢,٦ انجستروم مربع.

١٥. سُجلت النتائج الآتية عند امتزاز أول أكسيد الكربون على الفحم عند درجة حرارة ٢٧٣ كلفن:

P, mmHg	100	200	300	400	500	600	700
V, cm^3	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

اثبت أن الامتزاز يتم حسب أيزوثرم لانجمير. أوجد قيمة سعة الطبقة الواحدة. احسب مساحة سطح الجرام من هذا الفحم، علما بأن المساحة التي يشغلها جزيء واحد من أول أكسيد الكربون هي ١٩ انجستروم مربع.

١٦. حجم غاز النتروجين الممتز على مادة مازة عند درجة حرارة ٢٠ مئوية كان ٠,٨٩ سم٣ عند ضغط مقداره ٤,٨ جوي. احسب الضغط اللازم للوصول إلى نفس حجم الغاز الممتز عند درجة حرارة ٨٠ مئوية، علما بأن حرارة الامتزاز ٢٠ كيلو سعر للجزيء.

إجابة الامتحان الذاتي

.١

الإمتزاز الكيميائي Chemisorption	الإمتزاز الفيزيائي Physisorption
- تتكون طبقة واحدة على السطح	- تتكون طبقات عديدة على السطح
- حرارة الامتزاز أعلى من ٢٠ كيلو سعر للجزئ	- لا تزيد حرارة الامتزاز عن ١٠ كيلو سعر للجزئ
- تعتمد على نوع الغاز الممتز و المادة المازة	- تعتمد على الغاز الممتز فقط
- يمكن أن تحدث في درجات الحرارة العالية	- تحدث عند درجات أقل من غليان الغاز الممتز
- يقل معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز	- يزيد معدل الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز الممتز
- تتكون روابط كيميائية بين الغاز الممتز و المادة المازة	- قوى التجاذب هي قوى فان درفال

.٢

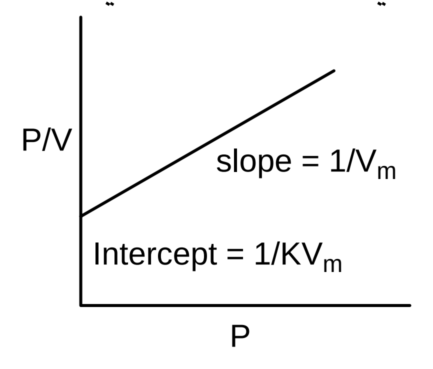
أ. سعة الطبقة الواحدة: هي حجم الغاز الممتز المكون لطبقة واحدة كاملة على سطح المادة المازة عند الظروف القياسية.

ب. الإمتزاز الفيزيائي: هو تراكم طبقات عديدة من غاز ممتز على سطح مادة صلبة بقوى ترابط ضعيف مثل قوى فان درفال و يعتمد على كمية الغاز الممتز.

ج. الإمتزاز الكيميائي: هو امتصاص طبقة واحدة من المادة الممتزة على سطح المادة المازة بقوى ترابط كيميائية و يعتمد هذا النوع من الامتزاز على نوع الغاز الممتز و نوع المادة المازة.

د. حرارة الإمتزاز: هي كمية الحرارة المنطلقة من امتزاز غاز على مادة صلبة امتزاز كيميائي عند درجة امتزاز (كسر سطح مغطى) معين.

٣. معادلة لانجمير للإمتزاز الكيميائي تمثل بيانيا كما يلي:



ثابت الاتزان يمكن الحصول عليه بقسمة الميل على القاطع، أما سعة الطبقة الواحدة V_m فتساوي مقلوب الميل.

٤. يمكن تعيين مساحة مسحوق مادة صلبة بإجراء عملية امتزاز كيميائي باستخدام غاز قياسي مثل النتروجين. و يكون معلوما مساحة السطح التي يشغلها الجزيء الواحد $A\ gas\ (cm^2)$ من الغاز على سطح الصلب. يعين حجم الغاز الممتز المكون لطبقة واحدة (سعة الطبقة الواحدة Vm) من خلال رسم علاقة كما في المسائل السابقة و من قيمة Vm يمكن حساب مساحة السطح $A\ (m^2)$ وفق المعادلة:

$$A = Vm\ (cm3) \times 6.02\times1023\times Agas\times10\text{-}20/22414$$

٥. معادلة فريندليش للإمتزاز من المحاليل تأخذ الشكل:

$$W_a = K\ C^{1/n}$$

حيث n و K ثابتان، و W_a كمية المادة الممتزة بالجرام لكل جرام من المادة المازة، و C تركيز الاتزان للمادة الممتزة.

٦. قصور معادلة لانجمير: أ- الغاز الممتز ساكن على السطح و لايتحرك .

ب- حرارة الامتزاز لا تعتمد على كسر السطح المغطى بالغاز الممتز .

و قام تمكن بتعديل معادلة لانجمير بفرض أن حرارة الإمتزاز ΔH تعتمد على كسر السطح المغطى بالغاز الممتز وفق المعادلة: $\Delta H = \Delta H^o(1 - \beta\theta)$

حيث ΔH^o حرارة الامتزاز عند $\theta = 0$ و β ثابت. و بالاشتقاق يمكن الحصول على معادلة تمكن و هي على الصورة:

$$\theta = 1/C\ \ell n\ PC$$

حيث G و C ثابتان و P ضغط الغاز الممتز.

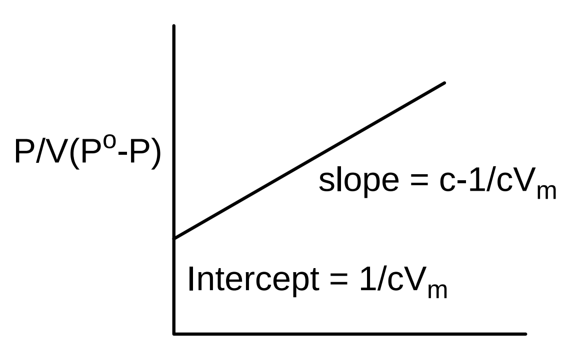
٧. المعادلة التي تختص بالإمتزاز الفيزيائي هي معادلة و هي على الصورة:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C(P/P^o)}{[1-(P/P^o)]\left[1+(P/P^o)\ (C-1)\right]}$$

و يمكن الحصول على سعة الطبقة الواحدة بإعادة صياغة المعادلة السابقة على الصورة:

$$\frac{P}{V(P^o-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m}\ \frac{P}{P^o}$$

و برسم $P/V(P^o\text{-}P)$ مقابل P/P^o، نحصل على خط مستقيم ميله $C\text{-}1/CV_m$ و قاطعه $1/CV_m$. وللحصول على سعة الطبقة الواحدة V_m نأخذ مقلوب مجموع الميل و القاطع .

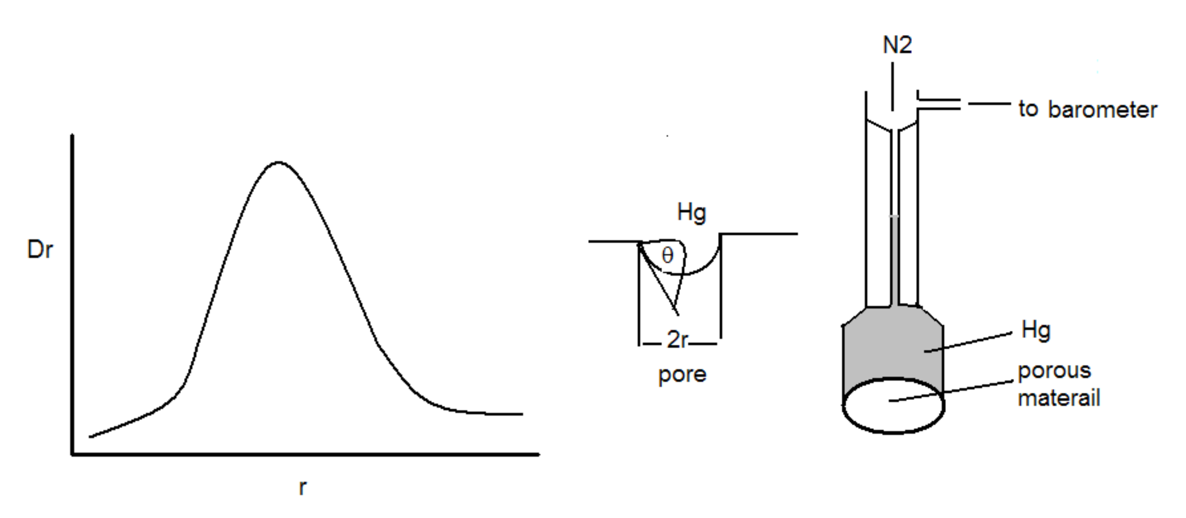


الرسم البياني لمعادلة EBT للإمتزاز عديد الطبقات .

٨. يستخدم جهاز مقياس الثقوب لتعيين الضغط اللازم لدخول الزئبق في ثقوب المادة المثقوبة. و للحصول على دالة توزيع نصف قطر الثقب تستخدم المعادلة:

$$D_r = -(P/r)\, d(V-V_o)/dP$$

حيث V هو حجم الثقوب أكبر r من عند ضغط P و V_o حجم جميع الثقوب. و برسم D_r مقابل r يمكن تقدير متوسط نصف قطر الثقوب الذي يمثل أغلب الثقوب، كما هو مبين في الشكل الموضوع يمين مقياس الثقوب.



مقياس ثقوب المواد المثقوبة، وتغيير دالة توزيع قطر الثقب مع قطر الثقب.

٩. أ- ✗ ب- ✓ ج- ✓ د- ✗

١٠. يمكن استخدام أيزوثرم لانجمير في حالة المحاليل، و يأخذ الصورة:

$$N/N_m = K C / (1 + K C)$$

حيث N عدد جزيئات الحمض الممتز، و N_m عدد جزيئات الحمض الممتز لتكوين طبقة واحدة و K ثابت الاتزان و C تركيز اتزان الحمض. تحسب عدد جزيئات الحمض الممتز من الفرق بين تركيزي الحمض قبل و بعد الإمتزاز:

$$N = (0.1 - 0.01)/1000 = 0.0099 \text{ mol}$$

و بالتعويض نحصل على:

$$0.009/N_m = 1000\times0.01/\{1+(1000\times0.01)\}$$
$$N_m = 0.0099 \text{ mol}$$

مساحة جرام الفحم تحسب من العلاقة:

$$A = N_m \times 6.02\times10^{23}\times23\times10^{-20}$$
$$= 0.0099\times 6.02\times10^{23}\times23\times10^{-20}$$
$$= 1370.8 \text{ m}^2$$

١١. نحسب أولا كمية الحمض الممتز من حجم مقداره ٢٠٠ مليلتر

$$W_a = (0.5 - 0.35) \times 200/1000 = 0.03 \text{ g}$$

ثم نُعوض في معادلة فريندلش:

$$W_a = K\, C^{1/n}$$
$$K = W_a/C^{1/n} = 0.03/(0.35)^{1/2} = 0.05$$

١٢. نحسب حرارة الامتزاز من المعادلة:

$$\ell n\, (C_2/C_1) = (Q/R)\, \{(T_2 - T_1) / T_2T_1\}$$
$$Q = RT_2T_1/(T_2-T_1)\, \ell n\, (C_2/C_1)$$
$$= 2\times298\times313/15\, \ell n\, (0.05/0.2)$$
$$= -17.242 \text{ kcal mol}^{-1}$$

١٣. نحسب حرارة الامتزاز من المعادلة:

$$\ell n\, (K_1/K_2) = (Q/R)\, \{(T_2 - T_1) / T_2T_1\}$$

ولحساب K_1 و K_2 نستخدم قيمتي θ و C عند درجتي الحرارة 20 و 40 درجة مئوية، و نعوض في معادلة لانجمير مرتين:

$$\theta/1-\theta = KC$$

عند درجة حرارة ٢٠ درجة مئوية:

$$0.25/1-0.25 = K_1\times0.05$$
$$K = 0.0167$$
$$0.5/1-0.5 = K_2\times0.45$$

عند درجة حرارة ٤٠ درجة مئوية:

$$K_2 = 0.225$$

و هكذا يمكن حساب حرارة الامتزاز :

$$Q = RT_2T_1/(T_2-T_1)\, \ell n\, (K_1/K_2)$$
$$= 2\times298\times313\times\ell n\, (0.0167/0.225)$$

$= -23.867\ kcal\ mol^{-1}$

١٤. المساحة الكلية لعشر جرامات من المسحوق A تُعطى من العلاقة:

$$A = V_m \times 6.02\times10^{23}\times 12.6\times10^{-20} \times W/22414$$

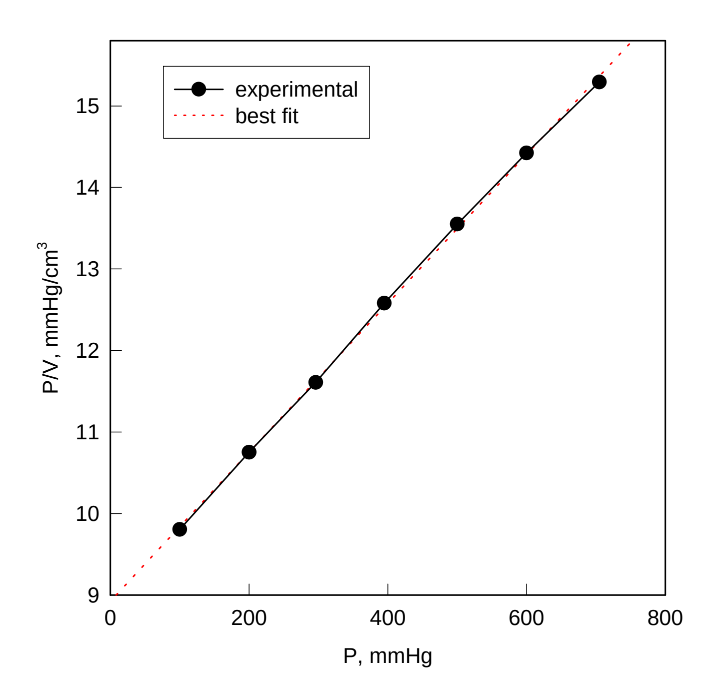
حيث W_m سعة الطبقة الواحدة عند الظروف القياسية و W وزن المسحوق.

$$A = 0.21\times 6.02\times10^{23}\times 12.6\times10^{-20} \times 10/22414$$
$$= 7.1\ m^2.$$

١٥. يُفضل في تلك الحالة التمثيل البياني للنتائج وفق المعادلة:

$$P/V = 1/KV_m + P/V_m$$

حيث P ضغط الغاز الممتز و V حجم الغاز الممتز و K ثابت الاتزان و V_m سعة الطبقة الواحدة. برسم علاقة بين P/V و P نحصل على خط مستقيم ميله $1/V_m$ و قاطعه $1/KV_m$. ومن الرسم وجد أن الميل يساوي 9.13، و عليه فإن V_m تساوي 0.11 .



و هكذا يمكن حساب المساحة التي يشغلها جرام الفحم وفق العلاقة:

$$A = V_m \times 6.02\times10^{23}\times 19 \times10^{-20} /22414$$
$$= 0.11 \times 6.02\times10^{23}\times 19 \times10^{-20} /22414 = 0.56\ cm^2$$

١٦. يمكن حساب الضغط المطلوب من المعادلة:

$\ell n\,(P_2/P_1) = (Q/R)\ \{(T_2 - T_1)\ /\ T_2T_1\}$

حيث Q حرارة الامتزاز و P_1 و P_2 الضغطان عند درجتي الحرارة T_1 و T_2.

$\ell n(P_2/4.6) = (-20000/2)\ (60/239\times353)$

$P_2 = 0.013$ atm.□

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

المحاليل

الجدارة: الاستفادة من خواص المحاليل لفصل المكونات و تنقيتها و تعيين الوزن الجزيئي.

الأهداف:

- أن يفصل المتدرب مكونات المحاليل بالتقنية المناسبة و بخاصة التقطير الجزيئي.
- أن يعين المتدرب الوزن الجزيئي للمواد الكيميائية من خواص المحاليل الجامعة.
- أن يحضر المتدرب المحاليل المختلفة و يراعي التغير الحراري و الحجمي حسب المكونات.
- أن يستفيد المتدرب من الخواص الجامعة للمحاليل في تحضير محاليل مائية ذات تبريد عالي.
- أن يحدد المتدرب تأين أو تجمع المواد في مذيب ما و الاستفادة من ذلك في تعيين درجة التأين.

الوقت المتوقع للدراسة: ست ساعات في الفصل الدراسي.

متطلبات الجدارة: يتطلب لدراسة الوحدة إتقان الحساب الكيميائي و معرفة تحضير المحاليل و دراسة الديناميكا الحرارية.

المحاليل

المحلول solution هو مخلوط من أكثر من مادة كيميائية متجانس في كل أجزائه على المستوى الميكروسكوبي و ثابت مع الزمن و يعتبر طوراً واحداً. و يستدعي ذلك غالبا أن تكون جزيئات المواد المكونة للمحلول متقاربة في الحجم و لها خواص و تركيب متقارب أو متناغم. مثلا المذيبات القطبية كالماء تذيب الأملاح المكونة من أيونات و تكون محاليل، والمذيبات غير القطبية مثل البنزين أو التولوين تذيب المواد غير القطبية مثل النفثالين و تكون أيضا محاليل. وعلى العكس لا يمكن تكون محاليل من الماء و النفثالين أو من جهة أخرى من البنزين و الأملاح. و قد تكون المحاليل في أي من حالات المادة الثلاث، الغازية أو السائلة أو الصلبة. و باستثناء الحالة الصلبة، فإن المحاليل تتميز بأنها شفافة و منفذة للضوء و لا تتهدم مع مرور الزمن مادام مكوناتها لا تتغير.

و لتبسيط الدراسة سنعتبر المحلول مكون من مادتين فقط، ويسمى المكون الأثقل وزنا الُمذِيب solventبينما يعتبر الأخف وزنا ُمَذاب solute. و يجب التنبيه الى حالة مخلوط قريب من المحلول في بعض خواصه الظاهرية و لكنه مختلف ومتميز عن المحلول، و هو ما ُيسمى الغروي colloid . و للغرويات خواص تميزها عن المحاليل، مثل تشتيت الضوء و الحركة البراونية و إمكانية ترسيب أحد المكونات و غيرها من الخواص. و اللبن مثال للغروي، بينما السكر المذاب تماما في الماء مثال للمحلول.

أنواع المحاليل:

يمكن تقسيم المحاليل حسب حالة المذيب و المذاب إلى عدة أنواع مميزة من المحاليل ذات الأهمية التطبيقية و غالبا ما تخضع لقوانين مختلفة و تظهر خواص متباينة وفق هذا التقسيم. و يلخص الجدول (4-1) أنواع متعددة من المحاليل.

جدول (4-1): أنوع المحاليل حسب حالة المذيب و المذاب.

حالة المحلول	المذيب	المذاب	أمثلة
غازي	غاز	غاز	أي نسب من مجموعة من الغازات
غازي	غاز	سائل	الايروسولات
غازي	غاز	صلب	الدخان
سائل	سائل	سائل	الماء و الكحول
سائل	سائل	غاز	الصودا $(H_2O + CO_2)$
سائل	سائل	صلب	محلول ملحي أو سكري
صلب	صلب	غاز	بلاتين مشبع بالهيدروجين

صلب	صلب	سائل	الجيلي (بروتين + ماء)
صلب	صلب	صلب	السبائك المعدنية

التعبير عن تركيز المحلول:

سبق في مقرري الكيمياء العامة و أساسيات الكيمياء الفيزيائية التطرق إلى هذا الموضوع بإسهاب، و يهمنا هنا فقط طريقتين للتعبير عن تركيز المحلول، و هما المولالية m و كسر الجزئ X والذين يعبران عن التركيز لمحاليل عند درجات حرارة مختلفة. و بفرض أن رمز المذيب هو A و أن المذاب رمزه B، نصف تركيز المحلول عادة في صورة مولالية المذاب كما يلي:

المولالية: هي عدد جزيئات المذاب في كيلو جرام من المذيب

$$m = 1000 \times W_B / M_B W_A \qquad (4\text{-}1)$$

حيث W_B و M_B هما كتلة المذاب ووزنه الجزيئي، و W_A هو وزن المذيب ، و الجميع بوحدة الجرام. ووحدة المولالية هي $mol\ kg^{-1}$.

كسر الجزيء المذاب X: هو نسبة عدد جزيئات المذاب إلى عدد الجزيئات الكلي للمذاب و المذيب

$$X_B = n_B/(n_A + n_B) = (W_B/M_B)/ \{(W_A/M_A) + (W_B/M_B)\} \qquad (4\text{-}2)$$

حيث n_A و n_B هما عددا جزيئات المذيب و المذاب و M_A هو الوزن الجزيئي للمذيب.

وفيما يلي دراسة محاليل ذات أهمية تطبيقية:

١. محاليل مكونة من غاز مذاب في سائل

عند إذابة غاز أو أكثر في سائل نحصل على محلول، سواء كان الغاز شحيح الذوبان في الماء، مثل N_2, O_2, H_2، أو شديد الذوبان في الماء، مثل HCl, HBr, SO_3, NH_3. و تعتمد كمية الغاز الذائبة في حجم معين من المذيب على ضغط الغاز ودرجة الحرارة و نوعيتا الغاز و المذيب. و الغازات شحيحة الذوبان، و عند ضغط منخفض، تخضع لقانون هنري.

قانون هنري Henry's law:

كتلة الغاز شحيح الذوبان الذائبة في حجم معين من سائل ما تتناسب طرديا مع ضغط الغاز فوق السائل، عند ثبوت درجة الحرارة. و يعبر عند القانون رياضيا بالمعادلة الآتية:

$$m = k\ P \qquad (4\text{-}3)$$

حيث m كتلة الغاز، و P ضغط الغاز، و k ثابت للغاز و المذيب و يعتمد على وحدات القياس.

و يظهر الجدول (4-2) نتائج ذوبان غاز HCl في التولوين عند درجة ٢٥ مئوية، حيث يلاحظ أن كتلة الغاز الذائبة معبر عنها بكسر الجزئ X_{HCl} تتناسب طرديا مع ضغط الغاز P_{HCl}، مما يؤدي إلى الحصول على قيمة ثابتة تقريبا لثابت قانون هنري k .

معامل امتصاص غاز في سائل (α) absorption coefficient:

هو طريقة للتعبير عن قابلية امتصاص الغازات المختلفة في السوائل، و يعرف بأنه حجم الغاز، بالمليلتر mL و بعد تحويله إلى الظروف القياسية

جدول (4-2) : نتائج ذوبان غاز HCl في التولوين عند درجة حرارة ٢٥ مئوية.

P_{HCl} / atm	X_{HCl}	k^{-1}
0.0033	0.00141	0.0427
0.0338	0.00154	0.0456
0.0964	0.00431	0.0446
0.158	0.00702	0.0444
0.282	0.0126	0.0446

STP (1 atm, 273 K)، الذي يُشبع مللتر واحد من السائل عند درجة حرارة معينة و تحت ضغط جزئي للغاز يساوي واحد ضغط جوي 1 atm. و للحصول على المعامل نستخدم العلاقة:

$$\alpha = v' / V P \qquad (4\text{-}4)$$

حيث 'v حجم الغاز بعد تحويله إلى الحجم عند الظروف القياسية، و V حجم السائل و P الضغط الجزئي للسائل. لاحظ أن وحدة قياس معامل الامتصاص هي atm^{-1}.

٢. محاليل مكونة من سائلين تاما الامتزاج:

يقصد بتمام الامتزاج هنا هو أن مزج أي نسب حجمية أو وزنية من السائلين تؤدي إلى تكون محلول، مثلا مزج الماء و الأسيتون. ويلاحظ أحيانا عند مزج سائلين أو أكثر تغير في درجة الحرارة (مص أو طرد). كذلك قد يقل حجم المحلول عن مجموع حجوم السوائل المزوجة أو قد يزيد. و كما هو حال السوائل، فإن للمحاليل أيضا ضغط بخاري vapor pressure يعتمد ليس فقط على درجة الحرارة، بل أيضا على نوعي السائلين و نسبتهما في المحلول. و تبعا لهذه المتغيرات الثلاثة: التغير في إنثالبي (حرارة) المزج ΔH_m، و التغير في حجم المزج ΔV_m، و سلوك الضغط البخاري للمحلول، يمكن تقسيم المحاليل المكونة من سائلين تاما الامتزاج إلى قسمين: محاليل مثالية ideal solutions و محاليل غير مثالية non-ideal solutions.

المحاليل المثالية:

لمحلول مثالي مكون من سائلين A و B، فإن قوى التجاذب تكون كما يلي:

$$A\text{-}A = B\text{-}B = A\text{-}B \qquad (4\text{-}5)$$

و يعني ذلك أن قوة الجذب أو التنافر بين جزيئات السائلين تساوي تقريبا تلك التي بين جزيئات أي من السائلين. و يمكن أن يقابل هذا في حالة الجزيئات شديدة التشابه في التركيب البنائي و الفراغي، مثلا

الكلوروبنزين و البرومـوبنزين أو البنـزين و التولـوين. و ينـتج عـن هـذا التماثـل أن تتـدرج الخـواص الطبيعيـة للمحلول و تكون وسطا بين خواص السائلين، و أن يتحقق ما يلي:

١. تكون حرارة المزج مساوية للصفر $\Delta H_m = 0$.
٢. يكون حجم المحلول مساويا لحجمي السائلين، أي أن: $\Delta V_m = 0$.
٣. تخضع الضغوط البخارية، الجزئي للمكونين و الكلي للمحلول لقانون راؤول.

قانون راؤول Raoult's law :

يتناسب الضغط البخاري لمكون متطاير (سائل) في محلول طرديا مع كسر الجزيء لهذا المكون. و كما هو معلوم فإن كسر الجزيء لمكون في محلول هو نسبة عدد جزيئات هذا المكون إلى العدد الكلي لمكونات المحلول. بمعنى أن:

$$X_A = n_A / (n_A + n_B) \qquad (4\text{-}6)$$

$$X_B = n_B / (n_A + n_B) \qquad (4\text{-}7)$$

$$1 = X_A + X_B \qquad (4\text{-}8)$$

و عليه فوفق القانون يكون:

$$P_A \propto n_A / (n_A + n_B) \qquad (4\text{-}9)$$

$$P_A = C \; n_A / (n_A + n_B) \qquad (4\text{-}10)$$

حيث C ثابت تناسب، يمكن تقديره بوضع $n_B = 0$، فيكون الضغط البخاري الجزئي P_A مساويا الضغط البخاري للسائل النقي P^o_A.

$$P_A = P^o_A \{ n_A / (n_A + n_B)\} \qquad (4\text{-}11)$$

$$P_A = P^o_A X_A \qquad (4\text{-}12)$$

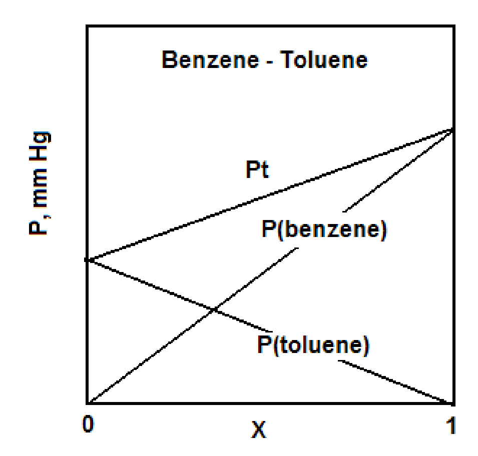
و بالمثل يمكن حساب الضغط البخاري الجزئي للمكون الآخر B، فنحصل على:

$$P_B = P^o_B X_B \qquad (4\text{-}13)$$

و يكون الضغط البخاري للمحلول P_t، وفق قانون دالتون، مساويا لمجموع الضغطين الجزئيين للسائلين.

$$P_t = P_A + P_B \qquad (4\text{-}14)$$

و يعرض شكل (1-4) لاعتماد الضغوط البخارية على كسر الجزيء للسائل B. و يتضح أن العلاقات الثلاث عبارة عن خطوط مستقيمة مما يدل على التدرج الخطي لخاصية الضغط البخاري للمحلول.



شكل (4-1): الضغوط البخارية مقابل كسر الجزيء لمحلول مثالي من البنزين و التولوين

المحاليل غير المثالية:

هي محاليل ناتجة عن امتزاج تام لسوائل مختلفة في التركيب البنائي و الفراغي و لها خواص كيميائية مختلفة. مثلا مزج كبرتيد الكربون و الأسيتون أو مزج الكلوروفورم و الأسيتون. ويلاحظ هنا حدوث في حرارة المزج (مص أو طرد)،أي أن $\Delta H_m \neq 0$. كذلك فإن حجم المحلول لا يساوي مجموع حجوم السوائل الممزوجة، أي أن$\Delta V_m \neq 0$ ، وأخيرا الحيود عن قانون راؤول. ووفقا لاتجاه الحيود فهناك قسمان من المحاليل غير المثالية: محاليل ذات حيود إيجابي positive deviation و محاليل ذات حيود سلبي negative deviation.

أ- المحاليل غير المثالية ذات الحيود الإيجابي:

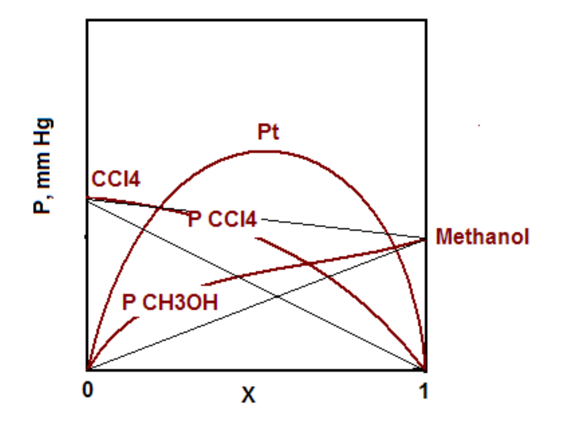
مثال: محلول من الأسيتون و كبريتيد الكربون ($CH_3COCH_3 + CS_2$).

يلاحظ في حالة هذه المحاليل ما يلي:

١. تكون حرارة المزج موجبة (أي مص للحرارة) $\Delta H_m > 0$.
٢. يكون حجم المحلول أكبر من حجمي السائلين، أي أن: $\Delta V_m > 0$.
٣. تكون الضغوط البخارية، الجزئي للسائلين و الكلي للمحلول أعلى من المحاليل المثالية (أي أعلى من المحسوبة وفق قانون راؤول). و يعزى السبب في ذلك إلى أن قوى التجاذب تكون كما يلي:

$$A\text{-}A \neq B\text{-}B > A\text{-}B \qquad (4\text{-}15)$$

و يعني ذلك أن قوة التنافر بين جزيئات السائلين سائدة و أن الجزيئات تفضل الهروب من المحلول إلى الخارج كبخار. و يؤدي ذلك إلى ارتفاع الضغط البخاري بالمقارنة مع المحلول المثالي. و يعني ذلك أيضا امتصاص حرارة للهروب كبخار. و كنتيجة للتنافر يزيد أيضا الحجم بعد المزج.



شكل (4-2): الضغوط البخارية مقابل كسر الجزيء لمحلول غير مثالي ذي حيود إيجابي من الأسيتون و كبريتيد الكربون

ب- المحاليل غير المثالية ذات الحيود السلبي:

مثال: محلول من الأسيتون و الكلوروفورم $(CH_3COCH_3 + CHCl_3)$

يلاحظ في حالة هذه المحاليل ما يلي:

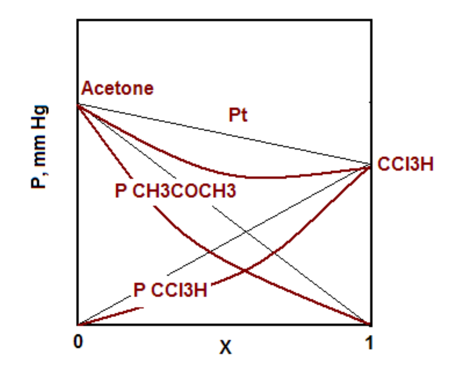
١. تكون حرارة المزج سالبة (أي طرد للحرارة) $\Delta H_m < 0$.

٢. يكون حجم المحلول أصغر من حجمي السائلين، أي أن: $\Delta V_m < 0$.

٣. تكون الضغوط البخارية ، الجزئي للسائلين و الكلي للمحلول أقل من المحاليل المثالية (أو أقل من المحسوبة وفق قانون راؤول). و يعزى السبب في ذلك إلى أن قوى التجاذب تكون كما يلي:

$$A\text{-}A \neq B\text{-}B < A\text{-}B \qquad (4\text{-}16)$$

و يعني ذلك أن قوة التجاذب بين جزيئات السائلين سائدة و أن الجزيئات تفضل البقاء في المحلول. ويؤدي ذلك إلى انخفاض الضغط البخاري بالمقارنة مع المحلول المثالي. و يعني ذلك أيضا طرد حرارة نتيجة تكون روابط بين جزيئات السائلين. و كنتيجة للتجاذب يقل أيضا الحجم بعد المزج.



شكل (4-3): الضغوط البخارية مقابل كسر الجزيء لمحلول غير مثالي ذي حيود سلبي من الأسيتون و الكلوروفورم

تركيب البخارvapor composition: يجب التنبه إلى أن تركيب البخار (نسبتا المكونين) يختلف عن تركيب المحلول، و عموما فإن البخار يكون أغنى بالمكون الأكثر تطايرا (أي الأقل في درجة حرارة الغليان) من المحلول. و يمكن إثبات ذلك كما يلي:

نفرض أن كسر الجزيء للسائل A في البخار هو X'_A، و حسب قانون دالتون فإن:

$$P_A = P_t\ X'_A \qquad (4\text{-}17)$$

و من قانون راؤول:

$$P_A = P^o_A\ X_A \qquad (4\text{-}18)$$

و من العلاقتين السابقتين يمكن الحصول على:

$$X'_A = (P^o_A\ X_A) / (P^o_A\ X_A + P^o_B\ X_B) \qquad (4\text{-}19)$$

$$X'_A/X_A = P^o_A / (P^o_A\ X_A + P^o_B\ X_B) \qquad (4\text{-}20)$$

$$= 1/(X_A + (P^o_B/P^o_A)\ X_B) \qquad (4\text{-}21)$$

بفرض أن السائل A أكثر تطايرا من المكون B، يكون $P^o_A > P^o_B$ ، و عليه فوفق المعادلة الأخيرة يجب أن يكون $X'_A > X_A$. و تعد هذه الحقيقة مفتاح عملية فصل المكونات بالتقطير، كما سنشرح فيما بعد.

٣. محاليل مكونة من مذاب غير متطاير في مذيب متطاير:

أغلب المحاليل التي تصادفنا في المختبر الكيميائي تنتمي لهذه النوعية، مثل محاليل الأملاح والقلويات و المواد الصلبة التي تذوب في الماء مثل محاليل السكر و البلمرات و اليوريا. و يتميز بخار مثل تلك المحاليل بأنه يتكون فقط على بخار السائل المذيب. و يكون دور المذاب solute هنا هو التأثير على خواص المذيب الفيزيائية. و تنشأ أربع ظواهر أو خواص تميز هذه المحاليل و تسمى الخواص الجامعة للمحاليل Colligative properties of solutions. و لا تعتمد هذه الخواص على طبيعة المذاب بل على تركيزه في المحلول، و من هنا جاءت كلمة "الجامعة". و من الممكن توقع تأثير المذاب على الخواص الأربع، بشرط عدم تفكك أو تجمع جزيئات المذاب في المذيب، فإن حدث ذلك وجب أخذه ذلك في الاعتبار. و كما هو الحال في الغازات، فإن التوظيف الأمثل للقوانين المشتقة من الخواص الجامعة يتطلب أن يكون تركيز المذاب قليلاً قدر الإمكان. و يعتبر المذيب النقي هو الحالة التي تقاس إليها الخواص الجامعة.

الخواص الجامعة للمحاليل:

١- **انخفاض الضغط البخاري**: عند تحضير محلول يحتوي على كسر جزيء X_B من المذاب و كسر جزيء X_A من المذيب، فإن الضغط البخاري للمحلول يعطى بالعلاقة:

$$P_t = P^o_A\ X_A + P^o_B\ X_B \qquad (4\text{-}22)$$

و حيث أن المذاب غير متطاير، فإن $P^o_B = 0$، و عليه:

$$P_t = P^o_A\ X_A = P^o\ X_A \qquad (4\text{-}23)$$

حيث استبدل الرمز $P^o{}_A$ بالرمز P^o لوجود ضغط بخاري واحد. ويمكن التعبير عن المعادلة السابقة كما يلي:

$$P_t = P^o (1 - X_B) = P^o - P^o X_B \qquad (4\text{-}24)$$
$$P^o - P_t/P^o = \Delta P/P^o = P^o X_B \qquad (4\text{-}25)$$

و تظهر المعادلة الأخيرة أن الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول يتناسب طرديا مع كسر جزيء المذاب.

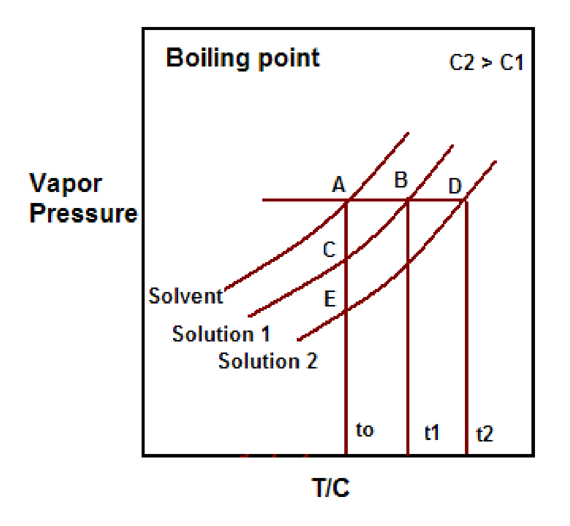
و يمكن استخدام الانخفاض في الضغط البخاري لحساب الوزن الجزيئي للمذاب وفق المعاملة الآتية:

$$\Delta P/P^o = (W_B M_B)/\{(W_B M_B) + (W_A M_A)\} \qquad (4\text{-}26)$$

حيث W_B و W_A كتلتا المذاب و المذيب و M_B و M_A الوزنان الجزيئيان للمذاب و المذيب. عند استعمال محاليل مخففة،أي $W_B \rightarrow 0$ ، تأول المعادلة السابقة إلى الصورة:

$$\Delta P/P^o = (W_B M_B)/(W_A M_A) \qquad (4\text{-}27)$$
$$M_B = (\Delta P/P^o) W_A M_A / W_B \qquad (4\text{-}28)$$

٢- **ارتفاع درجة حرارة الغليان:** ينتج عن انخفاض الضغط البخاري للمحلول ارتفاع في درجة غليان المحلول، كما يتضح ذلك من شكل (4-4). يمثل الخط ABC الضغط الذي يحدث عنده الغليان (واحد جوي عادة)، و يقابله درجات حرارة غليان تعبر عن غليان المذيب و محلولين مختلفا التركيز C1 , C2. من الواضح أن هناك ارتفاع في درجة الغليان للمحلولين مقارنة بالمذيب to، و أن المحلول الأعلى تركيزا C2 يغلي عند درجة أعلى t2 من المحلول الأخف تركيزا C1 و الذي يغلي عند t1.



شكل (4-4): منحنيات الغليان للمذيب و محلولين مختلفا التركيز

و يمكن الحصول على تقييم كمي لمقدار الارتفاع كما يلي:

من تشابه المثلثين ABC و ADE يمكن التوصل إلى أن:

$$AB/AD = AC/AE \qquad (4\text{-}29)$$
$$(t_1 - t_o)/(t_2 - t_o) = (P^o - P_1)/(P^o - P_2) \qquad (4\text{-}30)$$
$$\Delta T_1/\Delta T_2 = \Delta P_1/\Delta P_2 \qquad (4\text{-}31)$$

و من المعادلة (12-4) يمكن التوصل إلى:

$$\Delta t_b \;\propto\; \Delta P \;\propto\; X_B \qquad (4\text{-}32)$$

$$\Delta t_b = k\,X_B = k\; n_B/(n_A + n_B) \qquad (4\text{-}33)$$

و في حالة المحاليل المخففة، يكون $n_2 << n_1$، و يمكن اختصار المعادلة السابقة إلى الصورة:

$$\Delta t_b = k\,(W_B/M_B)/(W_A/M_A) \qquad (4\text{-}34)$$

و من تعريف المولالية، وفق المعادلة (4-1)، نصل إلى:

$$\Delta t_b = k\,(M_A / 1000)\,m \qquad (4\text{-}35)$$

$$\Delta t_b = k_b\,m \qquad (4\text{-}36)$$

حيث k_b ثابت يسمى ثابت الارتفاع المولالي molal elevation constant. و هو مميز لكل مذيب. و تُظهِر المعادلة السابقة أن مقدار الارتفاع في درجة الغليان يتناسب طرديا مع زيادة مولالية المذاب. و من الممكن استعمال الارتفاع في درجة الغليان للحصول على الوزن الجزيئي للمذاب بتعديل المعادلة (4-34) و إعادة كتابتها على الصورة:

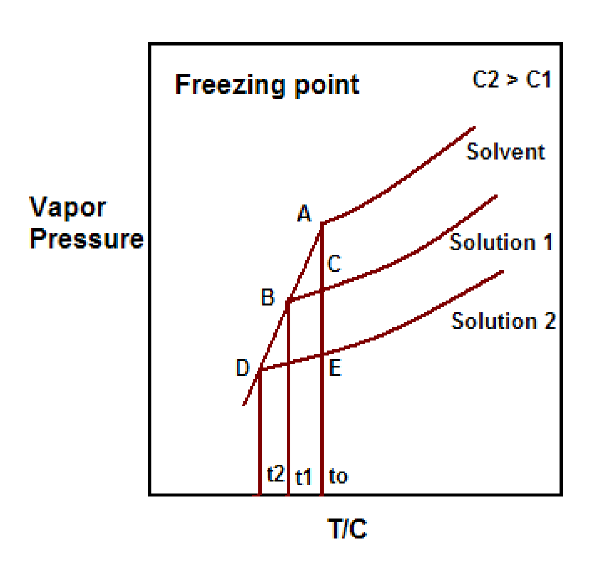
$$M_B = 1000\,k_b\,W_B/(\Delta t_b\,W_A) \qquad (4\text{-}37)$$

٣- **انخفاض درجة التجمد:** ينتج أيضا عن انخفاض الضغط البخاري للمحلول انخفاض في درجة التجمد مقارنة بالمذيب. و يمكن الحصول على معادلة تعبر عن مقدار الانخفاض في درجة تجمد المحلول بمساعدة المنحنيات المعبرة عن تغير الضغط البخاري مع درجة التجمد freezing point و المبينة في شكل (4-4). وباستخدام تشابه المثلثات و التقدم في الاستنتاج كما في الخاصية السابقة، يمكن الحصول على المعادلة:

$$\Delta t_f = k_f\,m \qquad (4\text{-}38)$$

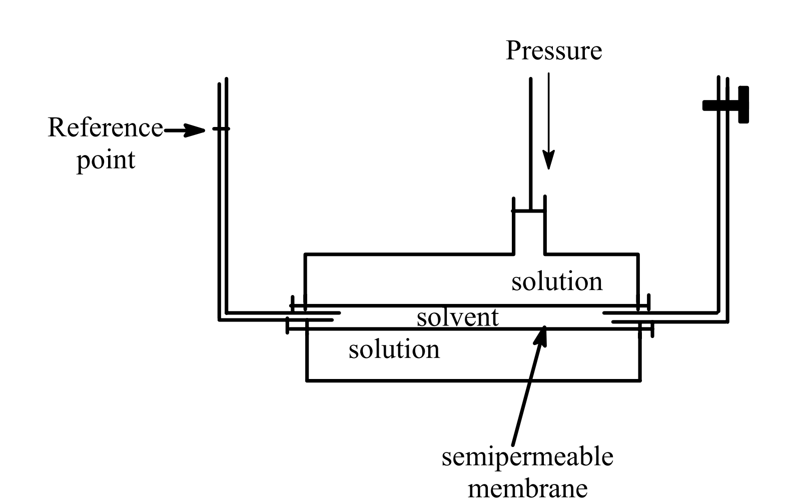
حيث Δt_f الانخفاض في درجة حرارة التجمد و k_f ثابت التجمد المولالي molal depression constant . ويفضل تعيين الوزن الجزيئي للمذاب من هذه الخاصية عن الخاصية السابقة و ذلك وفق المعادلة الآتية وبشرط أن يكون المحلول مخفف:

$$M_B = 1000\,k_f\,W_B/(\Delta t_f\,W_A) \qquad (4\text{-}39)$$



شكل (4-4): منحنيات التجمد للمذيب و محلولين مختلفا التركيز

٤- **الضغط الأسموزي**: هناك عدة طريق لانتقال المواد الذائبة في الموائع، مثل الانتشار و هو انتقال المادة ذات التركيز الأعلى إلى منطقة ذات تركيز أقل، و الهجرة و هو انتقال الأيونات تحت تأثير فوق الجهد بين القطبين. في حالة وجود غشاء شبه منفذ semipermeable membrane يفصل بين محلول و المذيب يلاحظ أن المذيب هو الذي ينتقل إلى المحلول، و ذلك لأن الغشاء شبه المنفذ لا يسمح بمرور المذاب، وتسمى هذه الظاهرة بالأسموزية Osmosis. وإذا أردنا أن نجبر المذيب إلى الخروج ثانية من المحلول يجب أن نطبق ضغطاً من الخارج. و يسمى الضغط اللازم للعودة إلى الحالة الأصلية بالضغط الأسموزي osmotic pressure . و للضغط الأسموزي أهمية كبرى في انتقال المواد داخل الأجسام الحية و يعتبر جدار الخلية وبعض الأنسجة الحيوية بمثابة غشاء شبه منفذ ضروري للعمليات الحيوية. كما يوجد تطبيق هام لهذه الخاصية و هو ما يعرف بالأسموزية العكسية reverse osmosis و تستغل في تحلية مياه البحر. و يعرض شكل (4-5) لشكل مبسط لمقياس بركيلي و هارتلي Berkeley-Hartley osmometer للضغط الأسموزي.



شكل (4-5):رسم مبسط لمقياس الضغط الأسموزي لبركيلي و هارتلي

معادلة فانت هوف Van't Hoff للضغط الأسموزي للمحاليل المثالية:

هي معادلة تصف اعتماد الضغط الأسموزي على تركيز المحلول، حين يكون المحلول مخفف (أي مثالي كما في الغازات) و تأخذ شكل قانون الغاز المثالي كما في المعالجة الآتية:

$$\pi V = n R T \qquad (4\text{-}40)$$

$$\pi V = (W_B/M_B) RT \qquad (4\text{-}41)$$

$$\pi = C\ RT \qquad (4\text{-}42)$$

حيث π هو الضغط الأسموزي بوحدة atm و C تركيز المذاب بوحدة المولارية mol/L و V الحجم بوحدة اللتر و T درجة الحرارة المطلقة، و R ثابت الغازات. و المعادلة الأخيرة صورة مفيدة لقانون فانت هوف للضغط الأسموزي للمحاليل المثالية. و يجب عند التعويض مراعاة الوحدات، حيث نعوض عن قيمة R بالمقدار $0.082\ L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$. و عادة ما يكون الضغط الأسموزي بوحدة mm Hg فيجب أيضا التحويل إلى ضغط جوي بالقسمة على 670. و من التطبيقات الهامة لهذه الخاصية، تعيين الوزن الجزيئي وبخاصة للجزيئات العملاقة مثل البروتين و البلمرات. و من السهل تعديل المعادلة (4-41) لتصبح على الصورة:

$$M_B = W_B\ R\ T/ \pi V \qquad (4\text{-}43)$$

عامل فانت هوف Van't Hoff factor:

عند حدوث تجمع أو تأين للجزيئات فإن قيمة أي من الخواص الجامعة تختلف (تقل في حالة التجمع و تزيد في حالة التأين) عن القيمة الطبيعية التي تمكن توقعها. وهذا لأن الخاصية الجامعة تعتمد على العدد الحقيقي لجزيئات particles المذاب في المحلول. و يسمى خارج قسمة الخاصية المُعَينة عمليا على الخاصية الطبيعية والتي يمكن حسابها نظريا بعامل فانت هوف، و سنرمز له بالرمز i ، بحيث يكون:

$$i = \Delta P/(\Delta P)_o = \Delta t_b/(\Delta t_b)_o = \Delta t_f/(\Delta t_f)_o = \Delta\pi/(\Delta\pi)_o \qquad (4\text{-}44)$$

حيث تمثل العلامة "o" الخاصية المحسوبة نظريا في غياب تأين أو تجمع الجزيئات. و يمكن تعيين درجة تأين أو تجمع جزيء ما من قيمة هذا العامل و التركيز. و تستخدم هذه الطريقة في دراسة تأين الإلكتروليتات كما هو موضح في المثال الآتي:

تعيين درجة تأين إلكتروليت:

تظهر جميع الإلكتروليتات، مثل الأملاح و الأحماض و القلويات، تأين تختلف درجته حسب نوع و تركيز الإلكتروليت. و في حالة الالكتروليت القوي يكون التأين كاملا ونحصل على قيمة صحيحة لعامل فانت هوف تنعكس في تضعف قيمة الخاصية الجامعة. أما في حالة الالكتروليت الضعيف فتكون قيمة عامل فانت هوف كسرا مرتبطة بدرجة التأين (α) و عدد الأجزاء التي يتفكك إليها الالكتروليت (n) . في حالة جزيء واحد من الإلكتروليت A_n:

$$A_n \;\}\; A_1 + A_2 + \ldots + A_n \qquad (4\text{-}45)$$
$$1\text{-}\alpha \qquad \alpha \qquad \alpha \qquad \ldots \qquad \alpha$$

و عدد الأجزاء في المحلول هو $1+(n\text{-}1)\alpha$. و حيث أن الخاصية الجامعة، انخفاض الضغط البخاري مثلا، تتوقف على عدد الأجزاء فإن:

$$i = \Delta P/(\Delta P)_o = 1+(n\text{-}1)\alpha/1 \qquad (4\text{-}46)$$

و من العلاقة السابقة يمكن الحصول على درجة التأين:

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1) \qquad (4\text{-}47)$$

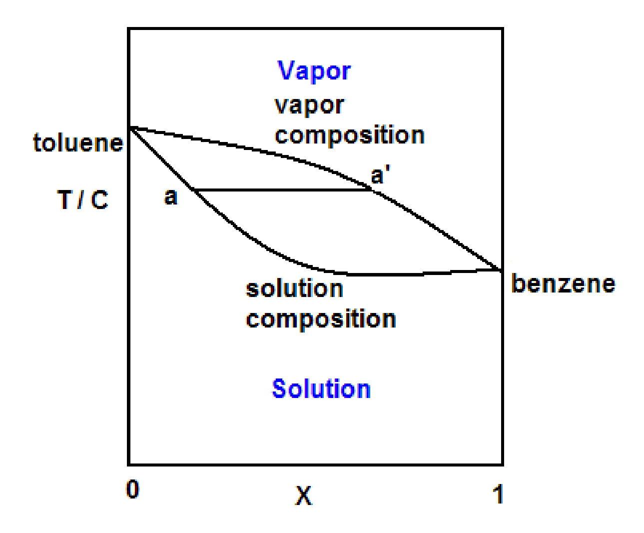
التقطير التجزيئي Fractional Distillation :

هو عملية فصل مكونات المحاليل، و مخاليط الموائع عموما، باستغلال فكرة اختلاف تركيب المحلول في الحالة السائلة عنه في الحالة البخارية. و هو من العمليات الهامة التي تقوم عليها صناعة تكرير البترول و تقطير الفحم الحجري. و لفهم نظرية العمل لابد من الإشارة إلى منحنيات الغليان boiling point curves و هي علاقات بيانيا بين درجة حرارة الغليان وتركيز المحلول. و سنشير إلى ثلاث حالات تمثل غليان المحاليل المثالية و المحاليل غير المثالية (حيود إيجابي و حيود سلبي)السابقه الإشارة إليها.

١. **عندما تزيد درجة الغليان بانتظام:**

نقابل هذا في حالة المحاليل المثالية، و فيها تكون درجة غليان المحلول وسطا بين درجتي غليان المكونين، كما هو مبين في الشكل (4-6). و تؤدي عملية الغليان إلى تغير تدريجي في تركيز المحلول (a) بسبب اختلاف تركيزه عن البخار(a’). لاحظ أن البخار أغنى بالبنزين من المحلول. و يمكن هنا التمييز بين الجزء المتبقي من الحلول residue و الجزء البخاري الذي يتم تكثيفه و يطلق عليه القطير distillate. و عند إعادة تقطير القطير فإنه يغلي عند درجة غليان أقل و يمكن الحصول منه على

بخار أكثر غني بالبنزين. و عند تكرار عملية تقطير القطير يمكن في النهاية الحصول على البنزين النقي. و في نفس الوقت فإن استمرار عملية غليان المتبقي تؤدي إلى ارتفاع نسبة التولوين فيه حتى يمكن الحصول على التولوين النقي في النهاية. و الخلاصة العامة أن تقطير محلول ثنائي يؤدي إلى الحصول على المكون الأعلى في درجة الغليان كمتبقي بينما يتطلب الحصول على المكون الأقل في درجة الغليان إلى تكرار عملية التقطير المصحوبة بارتفاع نسبته في القطير.



شكل (4-6): اعتماد درجة الغليان على كسر الجزيء في حالة محلول مثالي

٢. أنظمة ذات درجة غليان عظمى Maximum BP:

هذه هي المحاليل غير المثالية ذات الحيود السلبي، ومن الأمثلة محلول حمض الهيدروكلوريك في الماء، كما هو موضح في الشكل (4-7). و تمثل النقطة C درجة الغليان العظمى للمحلول، و عنده يكون تركيزا المحلول و البخار متساويين. و ينشأ عن ذلك غليان المحلول عند هذه النقطة دون تغير في تركيز المحلول أو درجة الغليان، و يطلق على المحلول الذي يغلي دون تغير في درجة غليانه الأزوتروب Azeotrope. و يختلف ناتج التقطير حسب التركيز الابتدائي مقارنة بنقطة الأيزوتروب C. إذا بدأنا بالتركيز a يكون تركيز البخار هو a’ وهكذا نحصل على الأيزوتوب كمتبقي بينما يمكن في النهاية الحصول على HCl النقي بإعادة تقطير القطير الغني ببخار HCl. أما إذا كان التركيز أعلى من الأيزوتروب C ، عند b مثلا ، فإن المتبقي يكون الأيزوتروب C و نحصل على الماء النقي بإعادة تقطير القطير.

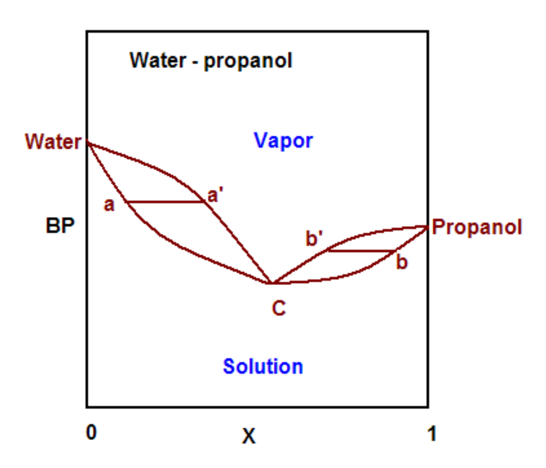
Water - HCl
Vapor
C
b'
b
BP
Water
a'
a
Solution
HCl
0
X
1

شكل (4-7): اعتماد درجة الغليان على كسر الجزيء في حالة محلول غير مثالي ذي حيود سلبي

٣. أنظمة ذات درجة غليان صغرى Minimum BP:

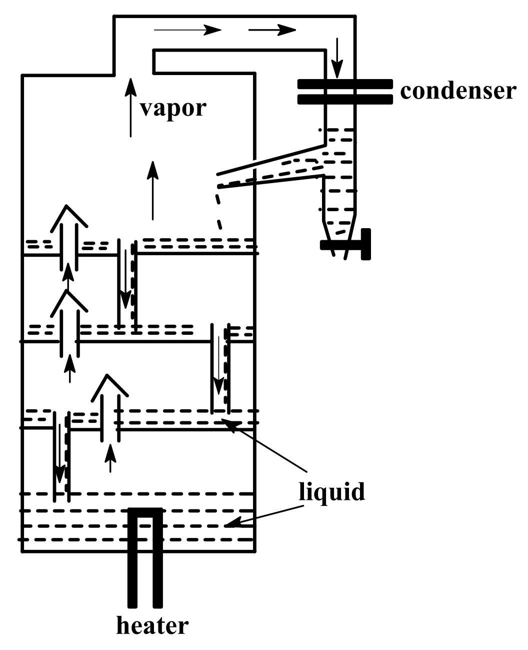
هذه هي المحاليل غير المثالية ذات الحيود الإيجابي، ومن الأمثلة محلول كحول البروبينول و الماء، كما هو موضح في الشكل (4-8). و تمثل النقطة C درجة الغليان الصغرى للأيزوتروب، و عنده يكون تركيزا المحلول و البخار متساويين، وغليان المحلول عند هذه النقطة يكون دون تغير في تركيز المحلول أو درجة الغليان. و هنا أيضا يختلف ناتج التقطير حسب التركيز الابتدائي مقارنة بنقطة الأيزوتروب C. إذا بدأنا بالتركيز a يكون تركيز البخار هو a'، و هكذا نحصل على الماء كمتبقي، بينما يمكن في النهاية الحصول على الأيزوتروب بإعادة تقطير القطير. أما إذا كان التركيز أعلى من الأيزوتروب C ، عند b مثلا، فإن المتبقي يكون كحول البروبينول، و نحصل في النهاية على الأيزوتروب بإعادة تقطير القطير.

مما سبق يتضح الحاجة إلى تكرار عملية التقطير للحصول على بعض المكونات النقية و هي عملية مكلفة في المجهود و الوقت، مما يستدعي البحث عن طريقة عملية تتغلب على ذلك. و يعتبر برج أو عمود التقطير المبين في شكل (4-9) محاولة ناجحة للفصل بالتقطير. و هو عبارة عن عمود يحتوي على المحلول.



شكل (4-8): اعتماد درجة الغليان على كسر الجزيء في حالة محلول غير مثالي ذي حيود إيجابي

أو المخلوط في أسفل و مخرج مُزود بمكثفات للتبريد في الجزء العلوي، بالإضافة إلى عدة صواني plates متواجدة على طول البرج تتخللها نوعان من الأنابيب، بعضها لإرجاع المواد المكثفة إلى الصينية السابقة وبعضها مزود بحاجز علوي يساعد المواد الثقيلة على التكثيف فوق الصواني. و يتم التقطير داخل البرج



شكل (4-9): رسم مبسط لوحدة تقطير تجزيئي لمخلوط سائل

بتسخين المخلوط في الأسفل بواسطة سخان heater يرتفع بخار يحتوي على المكونات إلى أعلى. وحسب تطاير المكونات يتم التكثيف بحيث يزيد تركيز المكون الأقل في درجة الغليان كلما ارتفعنا. وتعمل الصواني كمصدر غني بهذا المكون و هو ما يعادل عمليا إعادة تقطير القطير. و تتوقف كفاءة الفصل على عدد الصواني و طول العمود و تفاصيل التصميم الهندسي و درجة الحرارة.

قانون التوزيع Distribution law:

يلاحظ عند إذابة مادة في سائلين غير قابلين للامتزاج متلامسين أن المادة تتوزع بين السائلين بحيث يكون نسبة تركيزها في السائل الأول إلى تركيزها في السائل الثاني قيمة ثابتة، عند ثبوت درجة الحرارة. و يشترط لذلك أن المادة الذائبة في السائلين لا يحدث لها تفكك (تأين) dissociation أو تجمع association في أي من السائلين. و يعبر عن ذلك بقانون التوزيع الآتي:

$$C_A/C_B = K \qquad (4\text{-}48)$$

حيث C_A تركيز المادة في السائل A و C_B تركيز المادة في السائل B و K معامل التوزيع distribution coefficient. أما إذا حدث تجمع للمادة في السائل A و ليس في السائل B فإن قانون التوزيع يأخذ الصورة:

$$(C_A)^{1/n}/C_B = K \qquad (4\text{-}49)$$

حيث n هو عدد الجزيئات المتجمعة في السائل A. أما إذا حدث تفكك للمادة في السائل A و ليس في السائل B فإن قانون التوزيع يأخذ الصورة:

$$(C_A)^{n}/C_B = K \qquad (4\text{-}50)$$

حيث n هو عدد الأجزاء التي تفككت إليه المادة في السائل A.

و يستفاد كثيرا من هذه الظاهرة في تركيز و فصل المواد، مثلا الحصول على اليود المتواجد في مياه البحار، من خلال تركيزه في مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون. كذلك يستفاد منها في دراسة تأين و تجمع المواد، حيث أن تحقيق أي من العلاقات السابقة يدل على حدوث أو عدم حدوث للتجمع أو التأين في أحد السائلين. ومن ذلك اكتشاف أن حمض الخل يحدث له تجمع واضح في صورة جزيئين في البنزين و ليس في الماء.

إمتحان ذاتي

١- ما هي المحاليل المثالية و المحاليل غير المثالية؟ بين بالرسم سلوك الضغط البخاري في كل حالة مع تركيز المكون.

٢- اذكر الخواص الجامعة التي تنشأ عند إذابة مادة غير متطايرة في مذيب متطاير. اذكر العلاقة الرياضية التي يمكن استعمالها لحساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة لكل خاصية.

٣- احسب الضغط البخاري لمحلول مكون من ١٠٪ نتريت الصوديوم $NaNO_2$ في الماء عند درجة حرارة ٣٠ درجة مئوية ، علما بأن الضغط البخاري للماء عند درجة حرارة التجربة ٣٩,٥ ملم زئبق.

٤- الجدول الآتي يمثل تغير الضغط البخاري لمحلول مكون من سائلين A و B كدالة في كسر جزيء السائل . أكمل الجدول ، ثم ارسم علاقة بين الضغط البخاري لكل من السائلين و كسر الجزئ B و كذلك الضغط الكلي و كسر الجزيء B. هل المحلول مثالي؟ لماذا؟.

P_t , mmHg	X_B	P_B	P_A
300	0.0		
290	0.1		
280	0.2		
270	0.3		
250	0.4		
240	0.5		
230	0.7		
210	0.9		
200	1.0		

٥- احسب الضغط الكلي و الجزئي لمحلول مثالي مكون من ٧٠٪ بنزين و ٣٠٪ تولوين، علما بأن الضغطين البخاريين للبنزين و التولوين النقيين هما ١١٨,٢ و ٣٦,٧ ملم زئبق عند ٣٠ درجة مئوية ، على الترتيب.

٦- يغلي محلول مثالي من الكلوروبنزين و البرموبنزين عند ١٤٠ درجة مئوية تحت ضغط واحد جوي. احسب تركيب المحلول عند نقطة الغليان، علما بأن الضغطين البخاريين للكلوروبنزين و البروموبنزين هما ، على الترتيب، ٩٣٩,٤ و ٩٥,٨ ملم زئبق.

٧- احسب الضغط البخاري لمحلول مائي يحتوي على ٥ جرامات من اليوريا $CO(NH_2)_2$ و ١٠٠

جرام ماء، علما بأن الضغط البخاري للماء ٢٤ ملم زئبق عند نفس درجة الحرارة.

٨- محلول مائي يتجمد عند $-1.5\ ^{o}C$. احسب درجة غليان المحلول المتوقعة، علما بأن ثابتا الغليان و التجمد المولاليين للماء هما $0.5\ ^{o}C$ و $1.85\ ^{o}C$ ، على الترتيب.

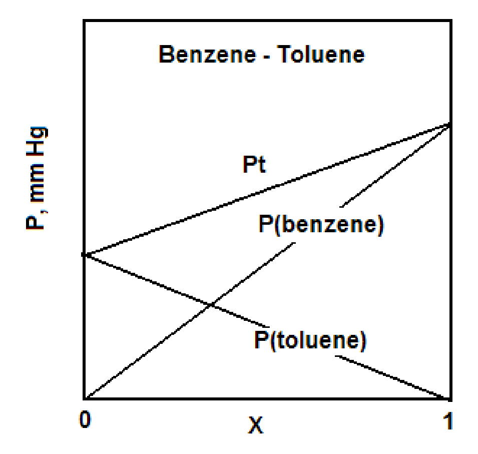
٩- أذيب ٥٠ جرام من بروتين في ٥٠٠ ملتر من الماء فأعطى ضغطا أسموزيا مقداره ١٩ ملم زئبق عند ٢٠ درجة مئوية. احسب الوزن الجزيئي المتوقع للبروتين.

١٠- عامل فانت هوف لمحلول $0.5\ M\ K_2CrO_4$ يساوي ٢,١. احسب الضغط الأسموزي للمحلول عند ١٥ درجة مئوية. احسب درجة تفكك الالكتروليت.

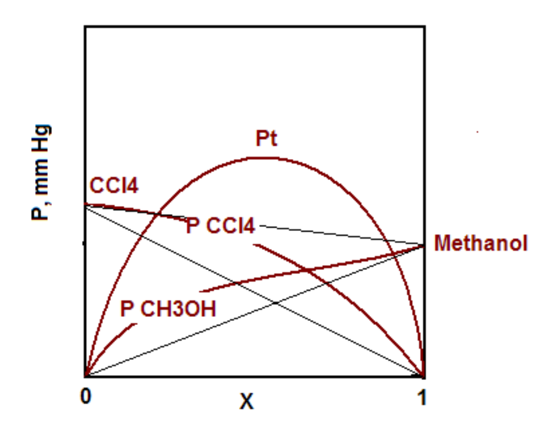
إجابة الامتحان الذاتي

١. المحلول المثالي: هو محلول حجمه يساوي مجموع حجوم السوائل الداخلة في تكوينه ، و حرارة مزجه تساوي صفر، و يحقق قانون راؤول. المحلول غير المثالي لا يساوي حجمه مجموع حجوم السوائل المكون له، و قد تنطلق حرارة أو تمتص عند المزج ، و يحيد عن قانون راؤول. و هناك نوعان من الحيود، حيود ايجابي يصحبه زيادة نسبية في الضغط البخاري مقارنة بالمحلول المثالي و زيادة في الحجم بعد المزج و امتصاص للحرارة. بينما الحيود السلبي يصحبه نقص في الضغط البخاري و نقص في الحجم بعد المزج و انطلاق حرارة.

رسم بياني يوضح سلوك المحلول المثالي

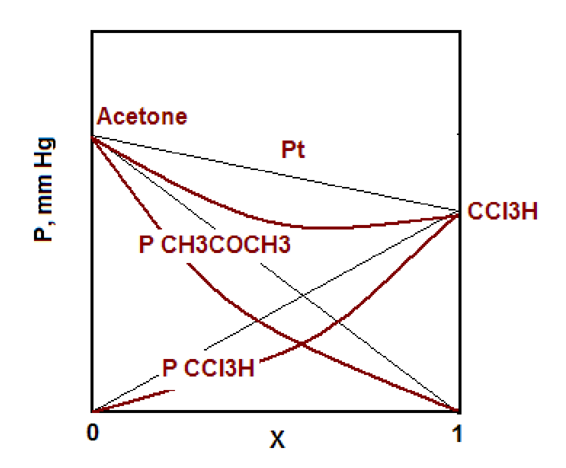


رسم بياني يوضح سلوك المحلول غير المثالي ذي الحيود الإيجابي



رسم بياني يوضح سلوك المحلول غير المثالي ذي الحيود السلبي





٢. عند إذابة مادة غير متطايرة في مذيب متطاير تنشأ أربع خواص جامعة للمحاليل تعتمد على تركيز المذاب و لا تعتمد على نوعه و هي:

-انخفاض الضغط البخاري مقارنة بالمذيب و معادلته المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للمذاب هي:

$$P_t = P^o_A X_A + P^o_B X_B$$

-انخفاض درجة التجمد مقارنة بالمذيب و معادلته المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للمذاب هي:

$$\Delta t_f = k_f m$$

-ارتفاع درجة الغليان مقارنة بالمذيب و معادلته المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للمذاب هي:

$$\Delta t_b = k_b m$$

-نشوء الضغط الأسموزي و معادلته المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للمذاب هي:

$$\pi = C \; RT$$

حيث P^o الضغط البخاري للمذيب وP الضغط البخاري للمحلول و M_A الوزن الجزيئي للمذيب و M_B الوزن الجزيئي للمذاب و W_A وزن المذيب و W_B وزن المذاب و k_f ثابت التجمد المولالي للمذيب و k_b ثابت الغليان المولالي للمذيب و V حجم المحلول و π الضغط الأسموزي وT درجة الحرارة و R ثابت الغازات.

٣. يمكن حساب الضغط البخاري لهذا المحلول من العلاقة (نعتبر نتريت الصوديوم ممثلة بالرمز B):

$$\Delta P = P^o - P = X_B$$

$$X_B = (W/M)_B / \{ (W/M)_A + (W/M)_B \}$$

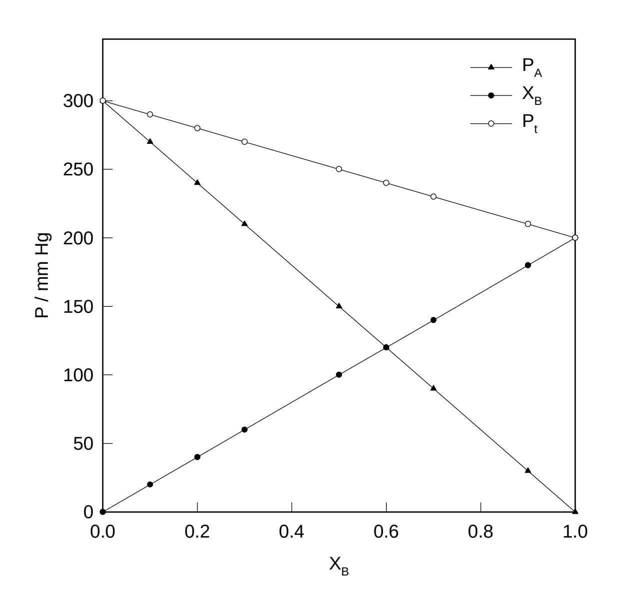
$$= (10/69) / \{90/18 + 10/69\} = 0.0281$$

$$P = P^o - X_B = 39.5 - 0.0281 = 39.47 \text{ mm Hg}$$

٤. نكمل الجدول كما يلي

P_t , mmHg	X_B	P_B	P_A
300	0.0	0	300
290	0.1	20	270
280	0.2	40	240
270	0.3	60	210
250	0.4	100	150
240	0.5	120	120
230	0.7	140	90
210	0.9	180	30
200	1.0	200	0

و يمثل الرسم الآتي تغير كل من الضغطين البخاريين الجزئيين للمكونين و الضغط الكلي مع كسر جزيء المكون B . المحلول مثالي لتحقيقه قانون راؤول.



٥. نحسب أولا كسر الجزيء للبنزين كما يلي :

$$M_{benzene}\ (C_6H_6) = 78 \quad , \quad M_{toluene}\ (C_7H_8) = 92$$

$$X_{benzene} = (70/78) / \{70/78 + 30/92\} = 0.733$$

و عليه فكسر الجزيء للتولوين يكون: $X_{toluene} = 1.0 - 0.733 = 0.267$

الضغط الجزئي للبنزين يعطى بالعلاقة:

$$P_{benzene} = (P^o X)_{benzene} \qquad = 118.2 \times 0.733 = 86.6 \text{ mm Hg}$$

الضغط الجزئي للتولوين يعطى بالعلاقة:

$$P_{toluene} = (P^o X)_{toluene} \qquad = 36.7 \times 0.267 = 9.8 \text{ mm Hg}$$

الضغط الكلى يعطى بالعلاقة:

$$P_t = P_{benzene} + P_{toluene} = 86.6 + 9.8 = 96.4 \text{ mm Hg}$$

٦. المعطيات

$P_t = 760$ mm Hg $\qquad P^o_{chlorobenzene} = 939.4$ mm Hg

$P^o_{bromobenzene} = 95.8$ mm Hg $\qquad X_{chlorobenzene} = ?$

يمكن حساب تركيب المحلول في صورة كسر الجزيء للكلوروبنزين في المحلول كما يلي:

$$P_t = P_{chlorobenzene} + P_{bromobenzene}$$
$$P_{chlorobenzene} = P^o_{chlorobenzene} X_{chlorobenzene}$$
$$P_{bromobenzene} = P^o_{bromobenzene} X_{bromobenzene}$$
$$X_{bromobenzene} + X_{chlorobenzene} = 1$$
$$P_t = P^o_{bromobenzene} X_{bromobenzene} + P^o_{bromobenzene} (1 - X_{chlorobenzene})$$
$$X_{chlorobenzene} = \{P_t - P^o_{brompbenzene}\} / \{P^o_{chlorobenzene} - P^o_{bromobenzene}\}$$
$$= 760 - 95.6 / \{939.4 - 95.8\} = 0.787$$

٧. المعطيات

$W_{urea} = 5$ g $\qquad W_{water} = 100$ g

$P^o = 24$ mm Hg $\qquad P_{solution} = ?$

يمكن حساب الضغط البخاري للمحلول وفق العلاقة:

$$\Delta P/P^o = X_B$$
$$P^o - P_{solution} / P^o = (W/M)_{urea} / (W/M)_{urea} + (W/M)_{water}$$
$$24 - P_{solution} / 24 = (5/58) / \{5/58 + 100/18\} = 0.015$$
$$P_{solution} = 24 - 24 \times 0.015 = 23.64 \text{ mm Hg}$$

٨. المعطيات

$T_f = -1.5$ °C $\qquad T^o_f = 0$ °C

$K_f = 1.85$ °C/molal $\qquad k_b = 0.5$ °C/molal

لحساب درجة غليان المحلول يجب أولا حساب مولالية المحلول وفق العلاقة الآتية:

$$\Delta t_f = T^o_f - T_f = k_f m$$
$$m = T_f - T^o_f / k_f = 0.0 - 1.5 / 1.85 = 0.81 \text{ mol kg}^{-1}$$
$$\Delta t_b = T_b - T^o_b = k_b m$$
$$T_b = 100 + 0.5 \times 0.81 = 100.4 \text{ °C}$$

٩. المعطيات

$V = 500$ mL $= 0.5$ L $\qquad W_{protein} = 50$ g

$\pi = 19/ 760$ mm Hg $= 0.025$ atm $\qquad T = 20 + 273 = 293$ K

يمكن حساب الوزن الجزيئي للبروتين وفق العلاقة:

$$\pi V = n R T = (W/M) R T$$
$$M = W R T / \pi V$$
$$M = 50 \times 0.082 \times 293 / (0.025 \times 0.5) = 96,104 \text{ g mol}^{-1}$$

١٠. المعطيات

$C = 0.5\ M$ $T = 15 + 273 = 288\ K$

$i = 2.1$

يمكن حساب الضغط الأسموزي النظري كما يلي:

$$\pi^{o} = C\ R\ T = 0.5 \times 0.082 \times 288 = 11.8\ atm$$

قبل حساب الضغط الأسموزي الحقيقي للمحلول الالكتروليتي يجب حساب درجة التأين أولا كما يلي:

$$K_2CrO_4 \ \{ \ 2K^{+} + CrO_4^{2-}$$

$$1-\alpha \qquad 2\alpha \qquad \alpha$$

$$n = 1 + 2\alpha$$

يرتبط عامل فانت هوف مع الخاصية الجامعة (الحقيقية و النظرية) بالعلاقة:

$$i = \pi_{real} / \pi^{o} = n / 1$$

لاحظ أن الفرق في الخاصية ينتج فقط من العدد الحقيقي للجزيئات مقارنة بغياب التأين أو التجمع.

$$i = 1 + 2\alpha / 1$$

$$2.1 = 1 + 2\alpha$$

$$\alpha = 2.1 - 1 / 2 = 0.55$$

$$\pi = i \times \pi^{o} = 2.1 \times 11.8 = 24.8\ atm$$ □

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

الديناميكا الحرارية الكيمائية

الديناميكا الحرارية الكيمائية

5

الجدارة: تعيين و استعمال الدوال الثرموديناميكية لبيان اتجاه التفاعل و العوامل المؤثرة عليه.

الأهداف :

- أن يحسب الطالب الشغل الميكانيكي لتمدد الغازات في العمليات المختلفة.
- أن يحسب الطالب طاقة تكوين المركبات التي لا يمكن تعيينها مباشرة و ذلك من الحساب الكيميائي.
- أن يحسب الطالب التغير في الأنتروبي في العمليات المختلفة.
- أن يستنتج الطالب إمكانية حدوث التفاعل من تطبيق قواعد الديناميكا الحرارية.
- أن يحسب الطالب التغير في الطاقة الحرة و الإنثالبي للتفاعلات.

الوقت المتوقع للدراسة: ١٠ ساعات.

متطلبات الجدارة: إتقان مبادئ الحساب الكيميائي و كتابة المعادلات و الاتزان الكيميائي في مقرر الكيمياء العامة.

الديناميكا الحرارية الكيميائية

علم الديناميكا الحرارية :

يدرس علم الديناميكا الحرارية في الأساس تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي و كذلك تحويل الطاقة الميكانيكية إلى شغل ميكانيكي. و لما كانت الطاقة الكيميائية صورة من صور الطاقة و التي ترتبط بالصور الأخرى و خاصة الحرارة فإن تطبيق قواعد الديناميكا الحرارية على التفاعلات الكيميائية كنظم محددة مفيد كثيرا لفهم التفاعلات الكيميائية و تعيين كميات هامة في الكيمياء. باختصار تقدم الديناميكا الحرارية الكيميائية دوالFunctions يمكن من خلال تقديرها استنتاج احتمالية حدوث التفاعل الكيميائي تحت ظروف محددة. و يستلزم الوصول إلى تلك الدوال دراسة القوانين و الدوال الأساسية للديناميكا الحرارية كما سيأتي.

علم الكيمياء الحرارية :

هو فرع الكيمياء الذي يتعامل من حيث القياس و الحساب مع التغيرات الحرارية التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية و كذلك تأثير العوامل الخارجية مثل الضغط و درجة الحرارة. و هنا نوعان من التفاعلات: تفاعلات ماصة للحرارة Endothermic و أخرى طاردة للحرارةExothermic . و نادرا ما نصادف تفاعلات لا حرارية Athermal حيث لا تمتص أو تطرد حرارة.

كون النظام: يمكن تقسيم الكون Universe (معمل أو مختبر مثلا) إلى نظام System (مثل كأس به سائل) و وسط محيط Surroundings (كل ما في المختبر باستثناء الكأس سالف الذكر).

النظم:

النظام هو أي جزء من الكون نريد أن نخضعه للدراسة و يمكن معاملته كوحدة و له صفات محددة مثل أسطوانة غاز أو كأس يحتوي محلول معين. و يمكن تقسيم النظم حسب الظروف إلى ثلاثة أنواع:

أ- **نظام مفتوح:** هو النظام الذي يمكنه تبادل المادة و الطاقة مع الوسط المحيط. مثل كأس غير مُغطى يحتوي على سائل يغلي، حيث يمتص السائل الطاقة من الوسط المحيط و ينطلق بخار السائل من الكأس إلى الوسط المحيط.

ب- **نظام مغلق:** هو النظام الذي يمكنه تبادل الطاقة فقط مع الوسط المحيط. مثلا عند وضع غطاء مُحكم على كأس السائل الذي يغلي.

ج- **نظام معزول:** هو النظام الذي لا يمكنه تبادل المادة أو الطاقة مع الوسط المحيط. مثلا ترمس مثالي يحتوي على قهوة، حيث تظل القهوة ساخنة بدون فقد في الكمية أو الطاقة.

العمليات:

هي الأحداث التي تشمل مواد النظام و مكوناته و تبادلها للمادة و الطاقة مع الوسط المحيط. وقد تكون العمليات كيميائية أو فيزيائية أو مختلطة.

العمليات حسب سرعة التغيير:

أ- عمليات غير عكسية: يكون التغيير كبيراً و ملحوظاً بالنسبة للدارس. مثل عقرب الثواني لمستطلع الوقت، أو تفريغ أسطوانة من الغاز المضغوط، أو تفاعل حمض و قلوي.

ب- عمليات عكسية: يكون التغيير متناهي في الصغر بحيث يبدو الحدث كما لو كان لا يتغير. مثل تحرك عقرب الساعات لمستطلع الوقت.

ج- عمليات الاتزان: هنا تكون العملية متوقفة تماما و لا يحدث التغيير بغض النظر عن فترة الرصد. وعمليا لا يمكن التفرقة بين عمليات عكسية و عمليات الاتزان، و تعامل التفاعلات العكسية على أنها في حالة اتزان.

التعبير الرياضي عن سرعة العملية:

نفرض أن المتغير مع الزمن هو x.

في العملية غير العكسية يكون التغيير هو $\Delta x = x_f - x_i$

في العملية العكسية يكون التغيير هو $(\Delta x)_{\to 0} = dx$

في عملية الاتزان يكون التغيير هو $\Delta x = dx = 0$

العمليات حسب تلقائية الحدوث:

أ- عمليات تلقائية: هي العمليات التي تحدث ذاتيا دون الحاجة لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير الظروف مثل الضغط أو درجة الحرارة. مثلا سقوط حجر نحو الأرض تحت تأثير الجاذبية أو تفاعل قطعة صوديوم مع الماء لتكوين هيدروكسيد الصوديوم و تصاعد غاز الهيدروجين. و يرجع السبب في حدوث العملية تلقائيا إلى أن النظام سيكون أقل في الطاقة (الطاقة الحرة تحديدا كما سنتعلم) بعد تمام العملية. و قد تكون العملية التلقائية مصحوبة بشغل نافع يمكن الاستفادة منه.

ب- عمليات غير تلقائية: هي محاولة عكس اتجاه العملية التلقائية و في هذه الحالة لابد من التدخل الخارجي لتغيير الظروف أو خواص النظام، و عادة يلزم بذل شغل لإتمام تلك العمليات. مثلا يلزم بذل شغل لرفع حجر ضد الجاذبية أو مد النظام بشغل كهربي للحصول على فلز الصوديوم من هيدروكسيد الصوديوم.

العمليات حسب ظروف إجراءها:

أ- عمليات درجة الحرارة الثابتة (ايزوثرمية) Isothermal : هي العمليات التي تحدث عند ثبوت درجة الحرارة. و نتيجة لذلك لا يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للنظام، $\Delta E = 0$.

ب- عمليات الضغط الثابت (ايزوبارية) Isobaric : هي العمليات التي تحدث عند ثبوت الضغط و غالبا ما يكون الضغط الجوي العادي. نتيجة لذلك يمكن أن يحدث تمدد أو انكماش لغازات النظام و بالتالي تغيير حجم النظام.

ج- عمليات أديابتيكية Adiabatic: هي العمليات التي تحدث في نظام معزول، أي لا يحدث انتقال للحرارة (q) من أو إلى النظام، أي $q = 0$.

د- عمليات الحجم الثابت (ايزوكورية) Isochoric: هي العمليات التي تحدث في نظام مغلق ذو حجم ثابت. نتيجة لذلك لا يمكن أن يحدث شغل من أو على النظام، أي $W = 0$.

صور الطاقة:

الطاقة هي إحدى صفات المادة التي تحدد حالتها و نشاطها و قدرتها على إحداث التغيير في النظام و الوسط المحيط. وأن الطاقة باختصار هي المقدرة على بذل الشغل. و لا يمكن حساب أو تقدير الطاقة المطلقة للمادة و لكن يمكن تقدير أو حساب التغيير في الطاقة عندما تدخل المادة في تفاعل أو عملية. وللطاقة صور عديدة مثل الطاقة الحرارية و الطاقة الميكانيكية و الطاقة الضوئية و الطاقة الكهربية والطاقة الكيميائية. و عموما يمكن تحويل إحدى صور الطاقة إلى صور أخرى، مثل تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي أو تحويل الطاقة الكيميائية إلى كهرباء. و الشغل يعتبر من صور الطاقة أو مرادف لها في كثير من الحالات و يقاس بنفس الوحدات.

وحدات قياس الطاقة:

في البداية لابد من التذكير بالنظام الدولي SI و النظام المتري المعروف اختصارا cgs. و يلخص الجدول (5-1) الوحدات الأساسية للنظامين.

جدول (5-1): الوحدات الأساسية للنظامين الدولي و cgs.

الكمية	النظام الدولي	نظام **cgs**
الطول	المتر meter (m)	سم centimeter (cm)
الكتلة	كيلو جرام kilogram (kg)	جرام gram (g)
الزمن	الثانية second (s)	الثانية second (s)
شدة الاستضاءة	القنديلة candle (cd)	
التيار الكهربي	أمبير Ampere (A)	
كمية المادة	المول mole (mol)	

هناك وحدات عديدة لقياس الطاقة و الشغل حسب صورة الطاقة أو الشغل، و من الصور الهامة والتي تعنينا في هذه الحقيبة ما يلي:

١. الطاقة الميكانيكية و الشغل الميكانيكي يقاس في النظام الدولي بالجول Joule (J) و بالأرج erg في نظام cgs. الجول: هو الطاقة اللازمة لنقل كيلو جرام من المادة بتسارع (عجلة) مقدارها متر لكل ثانية مربعة و لمسافة متر واحد. الأرج: هو الطاقة اللازمة لنقل جرام من المادة بتسارع (عجلة) مقدارها سم لكل ثانية مربعة و لمسافة سم واحد.

$$1\ J = 10^7\ erg$$

٢. الطاقة الحرارية تقاس بالسعر أو الكالوري Calorie (cal) و هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام من الماء درجة مئوية واحدة، عند درجة حرارة 15^oC.

٣. الطاقة الكيميائية وهي الطاقة المخزونة في الجزيئات و التي تنطلق غالبا في صورة حرارة في التفاعلات مثل احتراق وقود. تقاس هذه الطاقة بإحدى الوحدتين السابقتين.

العلاقة بين وحدة الشغل الميكانيكي و وحدة الحرارة:

من السهل تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي و بالعكس و لهذا يلزم معرفة المكافئ الميكانيكي الحراري. وقد و جد أن:

$$1\ cal = 4.184\ J$$

اصطلاحات الطاقة و الشغل و كمية الحرارة:

كل من الطاقة و الشغل و كمية الحرارة عبارة عن كمية قياسية (أي لا تعتمد على الاتجاه). وقد اصطلح على إعطاء إشارة للتغيير في الكمية حسب طبيعة العملية (و هو اختياري بالاتفاق و قد يختلف من مرجع إلى آخر). و الاصطلاحات في هذا الحقيبة على النحو الآتي:

أ- الطاقة E : إذا امتصت طاقة من النظام تكون الإشارة موجبة و التغيير في الطاقة $\Delta E = +ve$
إذا خرجت طاقة من النظام تكون الإشارة سالبة و التغيير في الطاقة $\Delta E = -ve$

ب- الشغل W : الشغل المفعول من النظام على الوسط المحيط يأخذ إشارة موجبة $W = +ve$
الشغل المفعول على النظام من الوسط المحيط يأخذ إشارة سالبة $W = -ve$

ج- الحرارة q: إذا امتصت حرارة من النظام تكون الإشارة موجبة و التغيير في الحرارة $q = +ve$
إذا خرجت حرارة من النظام تكون الإشارة سالبة و التغيير في الحرارة $q = -ve$

القانون الأول للديناميكا الحرارية :

"في كل العمليات التي تحدث في نظام معزول تكون الطاقة الداخلية للنظام ثابتة"

هذا القانون هو مبدأ بقاء الطاقة :"الطاقة لا تفنى ولا تستحدث". و هذا يعني أن المجموع الجبري للتغييرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول يساوي الصفر. إذا اختفت صورة من صور الطاقة تظهر صورة أخرى مساوية في المقدار. يمكن التعبير رياضيا عن هذا القانون بالعلاقة الآتية:

$$q = \Delta E + W \qquad (5\text{-}1)$$

حيث q هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يطردها ،وW هو الشغل المبذول من النظام أو عليه، ΔE هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام. يمكن أن نفهم من المعادلة (5-1) بأن النظام عندما يمتص كمية حرارة فإنه يستطيع استغلال الحرارة في عمل شغل ضد الوسط المحيط أو رفع الطاقة الداخلية له أو الأمرين معا.

مسار العملية:

في أي عملية فيزيائية أو كيميائية هناك دائما حالة ابتدائية initial (i) و حالة نهائية(f) final و التغير في كمية ما يحدده أمرين: الحالتين الابتدائية و النهائية و مسار التغيير. الكمية التي لا يعتمد التغير فيها على مسار العملية بل الحالتين الابتدائية و النهائية تسمى دالة حالة state function أو دالة ديناميكا حرارية thermodynamic function. و يمكن التعبير رياضيا عن ذلك بما يلي:

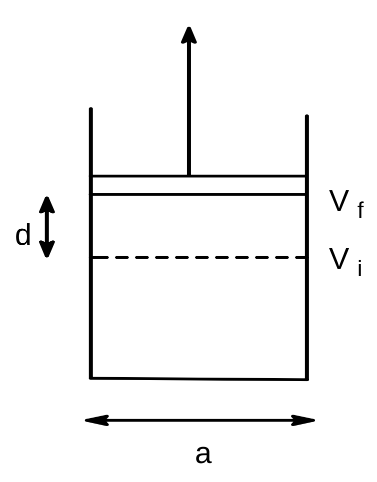
$$\Delta E = E_f - E_i \qquad (5\text{-}2)$$

و من الأمثلة على دوال الحالة الحجم و الضغط و الطاقة الداخلية. أما الكميات التي تعتمد علي مسار العملية فلا يمكن حساب التغير فيها من الحالتين الابتدائية و النهائية فقط. ومن الأمثلة علي ذلك الشغل، حيث تعتمد كمية الشغل على طريقة بذل الشغل و ليس فقط نقطتي البداية و النهاية.

شغل التمدد Work of expansion:

في الغالب يؤخذ في الاعتبار تمدد الغازات فقط كشكل من أشكال الشغل الميكانيكي، و يهمل تمدد المواد الصلبة و السائلة. و لحساب شغل تمدد غاز نتصور جزيء واحد من غاز لا يتفاعل موضوع

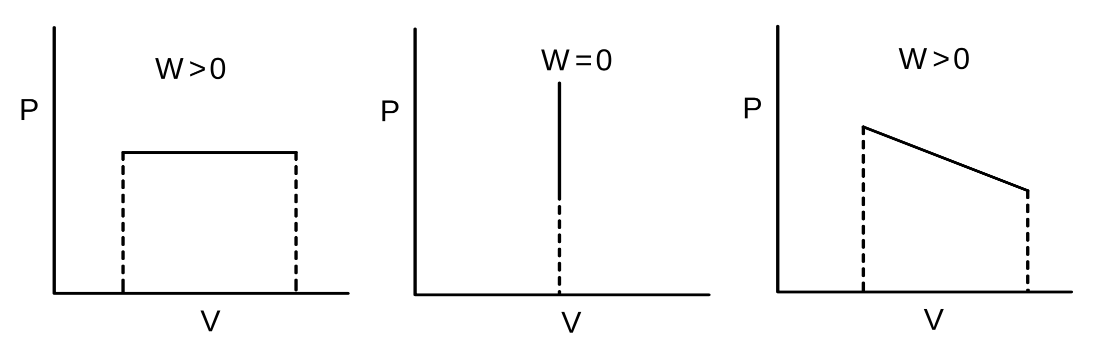
في اسطوانة معزولة و مغطاة بمكبس عديم الاحتكاك قابل للحركة صعودا و هبوطا، كما مبين في الشكل (5-1).



شكل (5-1): نموذج النظام المستخدم لبيان شغل تمدد الغاز.

بفرض أن مساحة مقطع الاسطوانة $a\ (cm^2)$ و ضغط الغاز $P\ (atm)$ و تمدد الغاز من الحجم V_i إلى الحجم V_f، أي ارتفع المكبس مسافة $d\ (cm)$ ،فإن الشغل المبذول من الغاز ضد الوسط المحيط هو:

$$W = P\, a\, d = P(V_f - V_i) = P\Delta V \qquad (5\text{-}3)$$



شكل (5-2): التمثيل البياني لشغل التمدد في حالات تغيير الحجم أو الضغط.

من المهم ملاحظة أن التغير في الحجم مُلزم لحدوث الشغل، بينما تغير أو ثبوت الضغط ليس ضروري. و لفهم ذلك نستعين بالمقابل البياني للشغل من العلاقة البيانية بين الضغط و الحجم، انظر الشكل (5-2). يلاحظ من الرسوم أن مساحة تنتج فقط إذا تغير الحجم، و المساحة المحصورة بين خطي تغير كل من الضغط و الحجم هي المقابل البياني للشغل. و السؤال الآن هو: هل مقدار الشغل ثابت دائما ولا يعتمد إلا على الضغط و التغير في الحجم؟ بالطبع لا. لأن الشغل يعتمد على مسار العملية. يجب ملاحظة أن المقدار $P\Delta V$ يكافئ الشغل أو الطاقة من حيث الوحدات أيضا، و يجب عند الحاجة

استخدام التحويل المناسب للحصول على الشغل بالوحدة الصحيحة. و لما كان الضغطُ يقاس عادة بوحدة الضغط الجوي atm و الحجم باللتر L ، يلزم إجراء التحويل الآتي للحصول على الشغل بوحدة الجول:

$$1\ atm = 101,325\ Pa\ (kg/ms^2)$$
$$1\ L = 10^{-3}\ m^3$$
$$P\Delta V\ (atm \times L) = 101325 \times 10^{-3} = 101.325\ (kg\ m^2/s^2) = 101.325\ J$$

و على ذلك يجب أن نضرب ناتج الشغل بوحدة atm L بالمقدار 101.325 ليصبح الشغل بوحدة الجول. حسب القانون الأول، عند امتصاص كمية من الحرارة فمن الممكن استغلال ذلك في عمل شغل بالإضافة إلى تغير الطاقة الداخلية للغاز. و بالتحكم في ظروف العملية و كذلك سرعة العملية يمكن الحصول على مقادير مختلفة للشغل.

من المعادلتين(5-2) و (5-3) نحصل على المعادلة:

$$q = \Delta E + P(V_f - V_i) \qquad (5\text{-}4)$$

دالة الإنثالبي H: و يمكن كتابة المعادلة السابقة في الصورة:

$$q = E_2 - E_1 + P(V_f - V_i) \qquad (5\text{-}5)$$

$$q = (E_f + PV_f) - (E_i + PV_i) \qquad (5\text{-}6)$$

$$q_p = H_f - H_i = \Delta H \qquad (5\text{-}7)$$

تسمى الدالة الجديدة الإنثالبي Enthalpy (H) أو المحتوى الحراري heat content و هي مساوية لكمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة عند ثبوت الضغط، كما يدل على ذلك الرمز q_p ، و تقاس بوحدة السعر أو الجول. بالمقابل عند ثبوت الحجم لا يستطيع النظام عمل شغل، أي أن $W = 0$ ،ويكون :

$$q_v = \Delta E \qquad (5\text{-}8)$$

و على ذلك فإن الحرارة الممتصة أو المنطلقة في العملية ذات الحجم الثابت تختزن في صورة تغير في الطاقة الداخلية للنظام ، و تقاس بوحدة السعر أو الجول. من المعادلتين السابقتين يمكن استنتاج أن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad (5\text{-}9)$$

مثال: احسب التغير في الإنثالبي لغاز تمدد عند ضغط 2.6 atm من حجم مقداره 2.5 L إلى 5.3 L و كان التغير في الطاقة الداخلية 200 cal.

الحل: الشغل الذي بذله الغاز هو $W = P\Delta V = 2.6 \times (5.3 - 2.5) = 7.28\ atm\ L$

للتحويل إلى جول نضرب الناتج في المقدار 101.325 : $W = 7.28 \times 101.325 = 737.646\ J$

التغير في الإنثالبي : $\Delta H = \Delta E + P\Delta V = 200 + 737.646 = 937.645\ J$

الحرارة النوعية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع جم واحد من المادة درجة مئوية واحدة. وحدة القياس سعر لكل درجة كلفن لكل جرام cal/K/g.

السعة الحرارية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة درجة مئوية واحدة. وحدة القياس سعر لكل درجة كلفن cal/K.

السعة الحرارية الجزيئية (C): هي كمية الحرارة اللازمة لرفع الجزيء الجرامي الواحد من المادة درجة مئوية واحدة. وحدة القياس سعر لكل درجة كلفن لكل جزيء cal/K/mol. وهناك نوعان من السعة الحرارية الجزيئية للغازات خاصة: عند ثبوت الحجم C_v و عند ثبوت الضغط C_p .

السعة الحرارية الجزيئية عند ثبوت الحجم (C_v): وفق القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$q_v = n\,\Delta E \qquad (5\text{-}10)$$
$$C_v = q_v/\Delta T = \Delta E/\Delta T \qquad (5\text{-}11)$$
$$\Delta T = T_f - T_i \qquad (5\text{-}12)$$

حيث q هي كمية الحرارة، وn هي عدد الجزيئات، وΔE هو التغير في الطاقة الداخلية للغاز،وΔT هي فرق درجات الحرارة النهائية T_f و الابتدائية T_i.

السعة الحرارية الجزيئية عند ثبوت الضغط (C_p): بالمثل وفق القانون الأول

$$q_p = n\,\Delta H \qquad (5\text{-}13)$$
$$C_p = q_p/\Delta T = \Delta H/\Delta T \qquad (5\text{-}14)$$

العلاقة بين C_v و C_p : من المعادلات (5-9,5-11,5-13) يمكن الوصول إلى العلاقة:

$$C_p = C_v + P\,(\Delta V/\Delta T) \qquad (5\text{-}15)$$

من قانون الغاز المثالي و لجزيء واحد من الغاز:

$$PV = RT \qquad (5\text{-}16)$$

بالتعويض في المعادلة (5-15) نحصل على العلاقة الآتية:

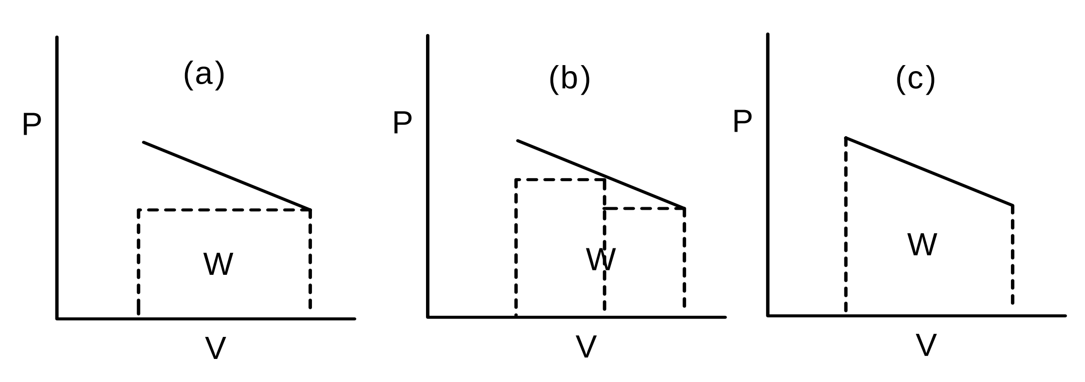
$$C_p = C_v + R = C_v + 2 \qquad (5\text{-}17)$$

حساب شغل التمدد:

أ- **في العملية الايزوثرمية:** وفق القانون الأول و عند ثبوت درجة الحرارة فإن

$$\Delta E = 0\,,\; q = W \qquad (5\text{-}18)$$

من المعادلة (5-3)،الشغل هو حاصل ضرب الضغط في التغير في الحجم،$W = P\Delta V$ ، ولا يمكن حساب ذلك لأنه حسب قانون الغاز المثالي، و عند ثبوت درجة الحرارة، يجب أن يتغير الضغط مع تغير الحجم. وعند محاولة تطبيق المعادلة (5-3) لحساب الشغل، يمكن أن نحصل على مقادير مختلفة حسب عدد وحجم خطوات العملية. يعرض الشكل (5-3) مقدار الشغل (مقدار المساحة) عند إجراء التمدد في خطوة (a) أو خطوتين (b) أو عدد لا نهائي من الخطوات (c).



شكل (3-5): اعتماد شغل التمدد على عدد خطوات العملية.

من الواضح أن النهاية العظمى للشغل W_{max} نحصل عليها عند إجراء التمدد في عدد لا نهائي من الخطوات، أي إجراء العملية عكسيا. و من المعروف أن تجزئة العملية إلى عدد لا نهائي من الخطوات يُقابل رياضيا بإجراء تفاضل للمتغير. أما تجميع الخطوات أو المساحات فهو رياضيا التكامل. و هكذا نستنتج أن شغل التمدد في العملية الأيزوثرمية يمكن حسابه فقط و يكون أكبر ما يمكن عند إجراء التمدد بطريقة عكسية. و يصبح القانون الأول على الصورة:

$$q_{rev} = W_{max} \qquad (5\text{-}19)$$

والآن نجري عملية تكامل للتغيرين التفاضليين للضغط و للحجم كما يلي:

$$W = \int \partial(PV) = \int V\partial P + \int P\partial V \qquad (5\text{-}20)$$

من السابق لا َينتج حاصل ضرب الحجم في التغير الضغط شغلا. أي أن:

$$\int V\partial P = 0 \qquad (5\text{-}21)$$

$$W_{max} = \int P\partial V \qquad (5\text{-}22)$$

ونتخلص من المتغير P باستبداله بالمقدار المناسب من قانون الغاز المثالي، ثمُ نجري تكامل محدود من الحجم الابتدائيV_i إلى الحجم النهائي V_f ، فنحصل على:

$$W_{max} = n\,RT \int \partial V/V \qquad (5\text{-}23)$$

$$W_{max} = n\,RT\,\ell n\,(V_f/V_i) \qquad (5\text{-}24)$$

مثال: احسب شغل تمدد ١٠ جزيئات من غاز مثالي تمدد عكسي و أيزوثرمي عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن من حجم ٣ لترات إلى ٧ لترات.

الحل: $W_{max} = n\,R\,T\,\ell n\,(V_f/V_i) = 10 \times 8.314 \times 298 \times \ell n\,(7/3) = 20992.4\ J$

ب- **في العملية الأدياباتيكية:** من تعريف العملية الأديابتيكية $q = 0$ ، و يصبح القانون الأول على الصورة:

$$W = -\,\Delta E = -\,C_v\,\Delta T \qquad (5\text{-}25)$$

مثال: احسب شغل تمدد ٤ جزيئات من غاز مثالي تمدد عكسي و أديابتيكي من درجة حرارة ٢٩٨ كلفن إلى ٢٠٠ كلفن. السعة الحرارية الجزيئية للغاز ٤،٦ سعر لكل درجة لكل جزئ.

الحل: $W = -n\,C_v\,(T_f - T_i) = -4 \times 4.6 \times (200 - 298) = 1803.2\ cal$

العلاقة المميزة للعمليات الأدياباتيكية:

$$dE + dW = 0$$
$$C_v\ dT + P\ dV = 0$$
$$C_v\ dT/T + RT\ dV/V = 0$$
$$C_v\ dT/RT + dV/V = 0$$

بإجراء التكامل للمعادلة السابقة، نحصل على:

$$C_v/R\ \ell n\ (T_f/T_i) = -\ \ell n\ (V_f/V_i)$$

وبالترتيب نحصل على العلاقة الآتية:

$$(T_f/T_i)^{Cv/R} = V_i/V_f \qquad (5\text{-}26)$$

قوانين الكيمياء الحرارية

حرارة التفاعل:

هي التغير الحراري المصاحب للتفاعل الكيميائي. و لتوحيد القياس تسجل حرارة التفاعل عند الظروف القياسية المعتادة (٢٥ مئوية و ١ ضغط جوي) لكل نوع من التفاعلات و لجزيء واحد من المادة، مثل حرارة التكوين و حرارة الاحتراق و حرارة التعادل و حرارة الذوبان. و حرارة التحول الفيزيائي للمادة (الحرارة الكامنة) هامة أيضا في الحساب الكيميائي، مثل الحرارة الكامنة للغليان أو الانصهار أو التسامي (التصعيد). وعموما اصطلح على أن تكون الحرارة الممتصة موجبة و يسمى التفاعل تفاعل ماص للحرارة ، و الحرارة المنطلقة سالبة و يسمى التفاعل تفاعل طارد للحرارة.

حرارة التكوين: التغير في كمية الحرارة المصاحب لتكوين جزيء واحد من عناصره في الحالة الأكثر ثباتا عند الظروف القياسية الاعتيادية.

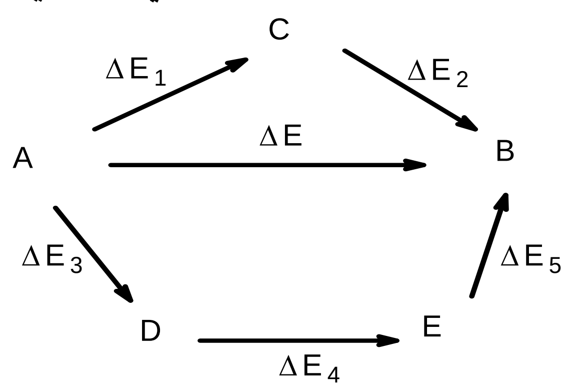
حرارة الاحتراق: كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق جزيء واحد من المادة احتراقاً كاملاً في و جود كثير من الأكسجين عند الظروف القياسية الاعتيادية.

حرارة التعادل: كمية الحرارة المنطلقة عند تعادل مكافئ جرامي من حمض مع مكافئ جرامي من قاعدة أو قلوي، بشرط أن تكون المحاليل مخففة جدا.

قانون هيس:

"حرارة التفاعل لا تعتمد على طريقة أو مسار التفاعل،بل على الحالتين الابتدائية و النهائية". وهذا القانون تطبيق مباشر على القانون الأول للديناميكا الحرارية. و يستخدم التغير في دالة الإنثالبي ΔH كمقياس لحرارة التفاعل عند ثبوت الضغط، بينما يستخدم التغير في دالة الطاقة الداخلية ΔE عند ثبوت الحجم. ولما كانت الدالتان لا تعتمدان على مسار العملية فإنه من الممكن إجراء التفاعل بعدة طرق

متكافئة بشرط البدء و الانتهاء بنفس المواد و في نفس الحالة. و يصور الشكل الآتي ثلاث طرق لتحويل A إلى B. و لعمل ذلك يلزم معرفة كتابة التفاعل الكيميائي الحراري.



$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5$$

التفاعل الكيميائي الحراري: هو التفاعل الكيميائي الموزون بالإضافة إلى تحديد الحالة الفيزيائية للمواد و إضافة حرارة التفاعل، كما في المثال الآتي (هدرجة الايثيلين إلى الإيثان):

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)} + \Delta E \quad (5\text{-}27)$$

و معرفة للتفاعل السابق غير ممكنة عمليا، و لذلك نلجأ للحساب الكيميائي و قانون هيس مع استخدام حرارة احتراق المواد الداخلة في التفاعل و النواتج:

$$C_2H_{6(g)} + 7/2\ O_{2(g)} \rightarrow 2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(g)} + \Delta E_1 \quad (5\text{-}28)$$
$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} + \Delta E_2 \quad (5\text{-}29)$$
$$C_2H_{4(g)} + 3\ O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(g)} + 2\ CO_{2(g)} + \Delta E_3 \quad (5\text{-}30)$$
$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)} + \Delta E_2 + \Delta E_3 - \Delta E_1 \quad (5\text{-}31)$$

بتطبيق قواعد المعادلات الرياضية يمكن الوصول إلي المعادلة (5-27) من المعادلات (5-28-5-30). نطرح المعادلة (5-28) من مجموع المعادلتين (5-29,5-30). نلاحظ أن المواد الكيميائية متساوية في المعادلتين (5-27,5-31) و عليه فيجب أن يكون:

$$\Delta E = \Delta E_2 + \Delta E_3 - \Delta E_1 \quad (5\text{-}32)$$

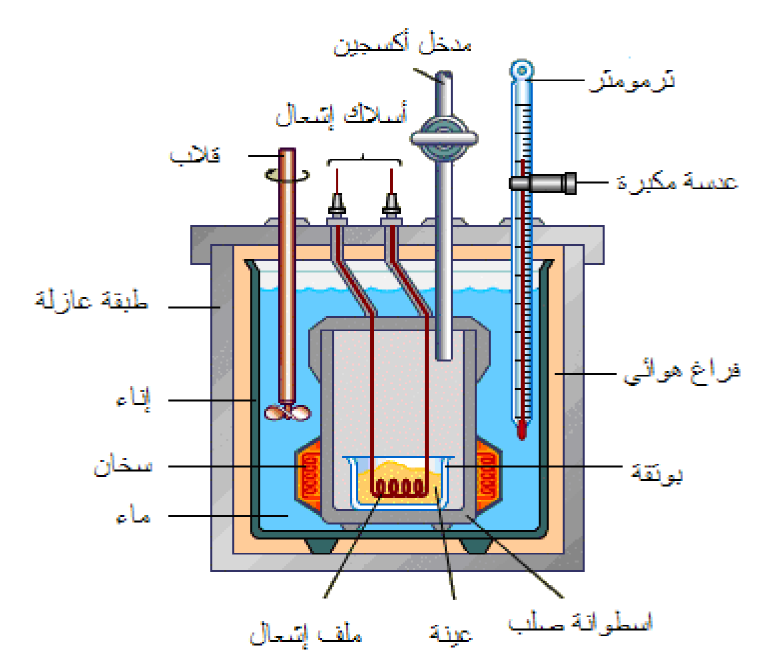
و هكذا يمكن الحصول على حرارة أي تفاعل بإعادة تكوينه من تفاعلات معلومة حرارتها. و كثيرا ما يتم التفاعل تحت ضغط ثابت و ليس في حجم ثابت و يلزم معرفة التغير في الإنثالبي. و الفرق هنا هو حدوث شغل ينتج عادة من اختلاف عدد الجزيئات المتفاعلة عن عدد الجزيئات الناتجة. يمكن حساب ذلك كما يلي، و عند ثبوت درجة الحرارة:

$$P\,\Delta V = \Delta n\,RT \quad (5\text{-}33)$$
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\,RT \quad (5\text{-}34)$$

بتطبيق المعادلة الأخيرة في حالة التفاعل (5-27) : $\Delta n = n_f - n_i = 1 - 2 = -1$ ، إذاً:

$$\Delta H = \Delta E - RT$$

تعيين حرارة الاحتراق: يستخدم لذلك مُسعر، مثل المسعر التفجيري الأديابتيكي adiabatic bomb calorimeter، شكل (5-4)، حيث توضع وزنة معينة من المادة المراد حرقها في قنينة من الكوارتز، داخل اسطوانة من الصلب الذي لا يصدأ خاصة بالمسعر. بعد ذلك تملأ الأسطوانة بالأكسجين (حوالي ٣٠ ضغط جوي)، ثم يتم الاحتراق باستخدام تيار كهربي و تسجل درجة حرارة مياه المسعر بدقة. تجرى بعض الحسابات الخاصة بالمسعر و المادة المحترقة للتوصل إلي التغير في الطاقة الداخلية و هو حرارة الاحتراق تحت حجم ثابت.



شكل (5-4): المسعر التفجيري الأدياباتيكي .

قانون كيرشوف:

يمكن استخدام هذا القانون لتقدير حرارة التفاعل عند درجة حرارة معينة بدلالة حرارة التفاعل عند درجة أخرى و السعة الحرارية للمواد الداخلة في التفاعل و النواتج:

$$d\,\Delta H/dT = \Delta C_p \qquad (5\text{-}35)$$

$$\Delta C_p = \Sigma C_{p(product)} - \Sigma C_{p(reactant)} \qquad (5\text{-}36)$$

قانون كيرشوف تقريبي لأن السعة الحرارية الجزيئية تعتمد على درجة الحرارة، و لكن يمكن إهمال اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة إذا كان نطاق التغير في درجة الحرارة صغير.

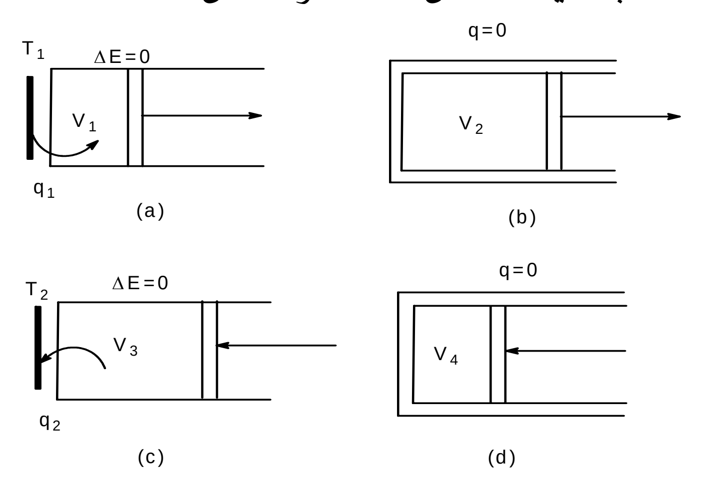
القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

على الرغم من أن القانون الأول يتعامل مع صور الطاقة المختلفة و أن الطاقة الداخلية للنظام المعزول تكون ثابتة فإنه لم يتعامل مع اتجاه تحول الطاقات المختلفة و لم يقل كيف نميز بين حالة

التلقائية و حالة الاتزان، و هو ما يعالجه القانون الثاني، و الذي ينص على أن العملية تكون تلقائية إذا أدى اتجاهها للحصول على شغل نافع. و تكون العملية غير تلقائية إذا ما احتاجت العملية لبذل شغل للقيام بها. فمثلا لا يمكن لجسم ما رفع درجة حرارته بامتصاص حرارة من جسم له نفس درجة الحرارة بدون بذل شغل و تحويله إلى حرارة قبل إتمام العملية. و هكذا يستحيل تلقائيا انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم أعلى في درجة الحرارة أو انكماش غاز تحت ضغط أعلى من الضغط الخارجي الواقع عليه. أيضا تحدث العمليات التلقائية في محاولة للوصول أخيرا إلى حالة الاتزان، مثلما يحدث عند تبريد جسم ساخن ليكتسب في النهاية درجة حرارة الغرفة (الوسط المحيط). أيضا عندما يتمدد غاز تحت ضغط عالي حتى يصل في النهاية إلى ضغط الوسط المحيط. و فيما يلي محاولة الوصول إلى دالة يمكن استخدامها في التنبؤ باتجاه التغير.

كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل ميكانيكي: يعود السبب في عدم إمكانية التحويل الكامل للحرارة إلى شغل ميكانيكي إلي أن جزء من الحرارة يطرد من النظام و لا يمكن تحويله إلى شغل نافع بسبب طبيعة الحركة الترددية للمكابس في غرف الاحتراق المُولِد للشغل الميكانيكي. أيضا لا يمكن عمليا الاستفادة من الشغل العكسي، مما يعني فقد جزء من الشغل بسبب التحويل غير العكسي. و السؤال الآن: كيف نرفع كفاءة تحول الحرارة إلى شغل؟. ذلك ما بحثه المهندس كارنوت كما يلي:

دورة كارنوت: الشغل النافع في المحركات يتكون من مشوارين أساسيين هما تمدد الغاز الحار ثم انكماشه و تبريده، ثم يتكرر هذان المشواران. و كل مشوار من المشوارين السابقين يتكون من نوعين من التمدد (الانكماش)، هما التمدد (الانكماش) الايزوثرمي و التمدد (الانكماش) الأديابتيكي. وللحصول على أقصى شغل افترض أن المشاوير تتم عكسيا. و تسمى العملية بعملية حلقية حيث يتم الوصول في النهاية إلى الحالة الابتدائية، شكل (5-5) و شكل (6-5).



شكل (5-5): الأربع خطوات المتضمنة عملية تحول الحرارة إلى شغل ميكانيكي.

الخطوة الأولى: امتصاص كمية حرارة q_1 للحصول على الشغل الايزوثرمي W_1 عند درجة حرارة T_1

$$W_1 = q_1 = RT_1 \ln (V_2/V_1) \quad (5\text{-}37)$$

الخطوة الثانية: امتصاص كمية حرارة q_2 للحصول على الشغل الأديابتيكي W_2

$$W_2 = q_2 = - C_v (T_2 - T_1) \quad (5\text{-}38)$$

الخطوة الثالثة: امتصاص كمية حرارة q_3 للحصول على الشغل الايزوثرمي W_3 عند درجة حرارة T_2

$$W_3 = q_3 = RT_2 \ln (V_4/V_3) \quad (5\text{-}39)$$

الخطوة الرابعة: امتصاص كمية حرارة q_4 للحصول على الشغل الأديابتيكي W_4

$$W_4 = q_4 = - C_v (T_1 - T_2) \quad (5\text{-}40)$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (5\text{-}41)$$

$$W = RT_1 \ln (V_2/V_1) + C_v(T_1\text{-}T_2) - RT_2 \ln (V_3/V_4) - C_v (T_1 - T_2) \quad (5\text{-}42)$$

من العلاقة المميزة للعمليات الأديابتيكية يمكن إثبات أن:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \quad (5\text{-}43)$$

محصلة الشغل W هي:

$$W = R(T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1) \quad (5\text{-}44)$$

شكل (5-6): التمثيل البياني للأربع خطوات المتضمنة تحويل الحرارة إلى شغل وفق دورة كارنوت.

كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل يمثلها $Eff = W/q$ ، بمعنى أن:

$$Eff = W/q = q1\text{-}q2/q1$$

$$= R(T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1)/ RT_1 \ln (V_2/V_1) \quad (5\text{-}45)$$

$$Eff = q_1 - q_2/ q_1 = T_1 - T_2 /T_1 \quad (5\text{-}46)$$

و على ذلك تتوقف كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل على فرق درجات الحرارة المطلقة لعمليتي الاحتراق وطرد العادم. و لما كانت عملية طرد الحرارة عند الانكماش لا يمكن أن تصل للصفر المطلق، فإن الكفاءة لا يمكن أن تصل إلى ١٠٠٪. مثلا إذا كانت درجة الاحتراق ٣٦٧ درجة مئوية و حرارة المكثف عند خروج العادم ٤٠ درجة مئوية، فإن الكفاءة هي:

$$Eff = T_1 - T_2 / T_1 = \{(367+273) - (40+273)\}/(367+273)$$

$$= 0.25 = 25\%$$

بمعنى أن من كل ٤ سعرات يمتصها المحرك فإن سعر واحد فقط هو الذي يتحول إلى شغل ميكانيكي و تضيع ٣ سعرات في عملية طرد العادم، مع الأخذ في الاعتبار أننا نفترض أن المحرك يعمل عكسيا و هو ما ليس ممكن في الواقع العملي. بمعنى أن الكفاءة الواقعية أقل من ٢٥٪.

دالة الأنتروبي: قبل الحديث عن هذه الدالة، ربما كان من الأفضل استنتاجها من المعادلة السابقة (5-46).

نعيد كتابة المعادلة (5-46) في الصورة:

$$q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0 \qquad (5\text{-}47)$$

$$\sum q/T = 0 \qquad (5\text{-}48)$$

$$\sum S = 0 \qquad (5\text{-}49)$$

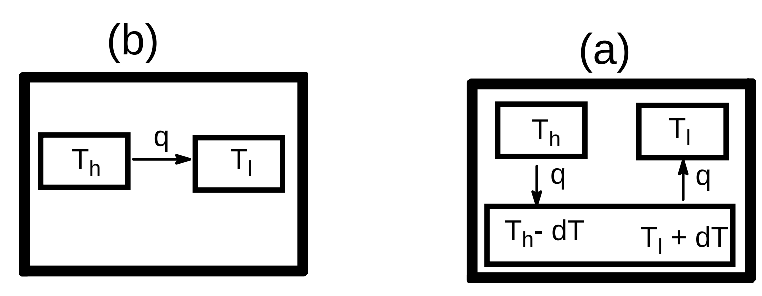
حيث $S = q/T$ هو ما يعرف بدالة الأنتروبي. و يقاس الأنتروبي بوحدة سعر لكل درجة كلفن $cal\ K^{-1}$. وما هو واضح من المعادلة (5-49) فإن مجموع دوال الأنتروبي لعملية حلقية عكسية يساوي الصفر. هذا يعني أن الوصول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية لا يعتمد على مسار العملية. و هكذا تكون دالة الأنتروبي دالة حالة أو دالة ثرموديناميكية. و لمثل هذه الدوال يمكن التعبير عن التغير في الدالة على الصورة:

$$\Delta S = S_f - S_i \qquad (5\text{-}50)$$

حيث S_f, S_i هما الحالتين النهائية و الابتدائية. ويجب التنبيه إلى أن التغير في الأنتروبي لا يمكن قياسه أو تعيينه إلا في عملية عكسية و لكن متى ما تم حسابه فإن مقداره هو نفسه للعملية بغض النظر عن طريقة إجرائها.

مثال: هناك جسمان، أحدهما ساخن عند درجة حرارة T_h و الآخر بارد عند درجة الحرارة T_l في نظام معزول، و نريد حساب التغير في الأنتروبي للنظام عندما تكون العملية عكسية (a) و عندما تكون العملية غير عكسية (b)، كما هو مبين في الشكل (5-7).

الحل: بالنسبة للعملية غير العكسية لا يمكن حساب التغير في الأنتروبي مباشرة، لأن التغير في الأنتروبي ΔS يجب أن يعين من عملية عكسية. في حالة العملية العكسية (a) يجب أن نفترض و جود



شكل (5-7): انتقال الحرارة بالطريقتين العكسية و غير العكسية.

وسط محيط داخل النظام المعزول يتم تبادل الحرارة بين النظام و بينه و بطريقة عكسية. حسب الشكل يتم انتقال الحرارة من الجسم الساخن، عند T_h إلى جزء من الوسط المحيط أبرد قليلا، عند $T_h - dT$، و في نفس الوقت تنتقل الحرارة إلى الجسم البارد، عند T_ℓ من جزء من الوسط المحيط أسخن قليلا عند $T_\ell + dT$. التغير في الأنتروبي ΔS هو محصلة العمليتين السابقتين.

$$\Delta S = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings} \qquad (5\text{-}51)$$

$$\Delta S_{system} = \Delta S_{hot\ body} + \Delta S_{cold\ body} \qquad (5\text{-}52)$$

$$= -q/T_h + q/T_\ell \qquad (5\text{-}53)$$

$$\Delta S_{surroundings} = \Delta S_{hot\ surroundings} + \Delta S_{cold\ surroundings}$$

$$= -q/T_\ell + q/T_h \qquad (5\text{-}54)$$

$$\Delta S = 0 \qquad (5\text{-}55)$$

و على ذلك فإنه في العملية العكسية تكون ΔS مساوية للصفر. وللحصول على قيمةΔS في العملية غير العكسية نهمل وجود الوسط المحيط، بمعنى أن $\Delta S_{surroundings} = 0$ ، و عليه:

$$\Delta S = \Delta S_{system} = -q/T_h + q/T_\ell \ , \ T_h > T_\ell$$

$$= +ve\ value$$

لاحظ أن عملية انتقال الحرارة من جسم ساخن إلى جسم بارد هي عملية تلقائية تعطي قيمة موجبة للتغير في الأنتروبي. بفرض أن الحرارة تنتقل من جسم بارد إلى جسم ساخن، فإن التغير في الأنتروبي يكون:

$$\Delta S = \Delta S_{system} = q/T_h - q/T_\ell \ , \ T_h > T_\ell$$

$$= -ve\ value$$

لاحظ أن عملية انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم ساخن و هي عملية غير تلقائية تعطي قيمة سالبة للتغير في الأنتروبي. مما سبق يمكن استخدام التغير في الأنتروبي كمؤشر علي تلقائية العملية أو الوصول إلى الاتزان. و بينما لا يمكن حساب أو تعيين القيمة المطلقة للدوال الثرموديناميكية، مثل الطاقة الداخلية و الإنثالبي و الطاقة الحرة، فإن الأنتروبي المطلق يمكن تعيينه للمواد الكاملة النقاء. ويقيس الأنتروبي في الواقع مقدار عشوائية أو عدم انتظام النظام. كلما زاد انتظام النظام يقل الأنتروبي، بينما يزيد الأنتروبي مع زيادة عدم الانتظام. الغاز الذي ترتفع درجة حرارته أو يزيد حجمه يصاحب بزيادة في الأنتروبي. و لما كانت العمليات التلقائية يزيد فيها الأنتروبي فإن الأنتروبي للكون في حالة تزايد.

عملية عكسية (اتزان): $\Delta S = 0$

عملية غير عكسية تلقائية: $\Delta S = +ve$

عملية غير تلقائية: $\Delta S = -ve$

حساب التغير في الأنتروبي:

أ- **في العمليات الأيزوثرمية:** لغاز مثالي مكون من n جزيء عند ثبوت درجة الحرارة فإن $\Delta E = 0$

$$q_{rev} = W_{max} = RT\ \ell n\ (V_f/V_i) \qquad (5\text{-}56)$$
$$\Delta S = q/T = W/T \qquad (5\text{-}57)$$
$$\Delta S = n\ R\ \ell n\ (V_f/V_i) \qquad (5\text{-}58)$$

ب- **في العمليات الأديابتيكية:** من التعريف $q = 0$

و عليه :

$$\Delta S = q/T = 0 \qquad (5\text{-}59)$$

ج- **في العمليات الأيزوبارية:** عند ثبوت الضغط، نفرض أن عملية عكسية يتم فيها امتصاص كمية الحرارة dq من غاز مثالي تحتوي على n جزئ. حسب القانون الأول:

$$dq_p = dH \qquad (5\text{-}60)$$
$$= n\ C_p\ dT \qquad (5\text{-}61)$$
$$dS = n\ dq_p/T \qquad (5\text{-}62)$$
$$= n\ C_p\ dT/T \qquad (5\text{-}63)$$

نُجري تكامل للحدين:

$$\int dS = \int n\ C_p\ dT/T \qquad (5\text{-}64)$$
$$\Delta S = n\ C_p\ \ell n\ (T_f/T_i) \qquad (5\text{-}65)$$

د- **في عمليات التحول:** عملية تحول حالة فيزيائية إلى حالة أخرى تتم عند درجة حرارة ثابتة تعرف بدرجة التحول و يمتص أو يطرد فيها كمية من الحرارة تعرف بالحرارة الكامنة للتحول. من عمليات التحول: الغليان و التجمد و التسامي و الانصهار. و لحساب التغير في الأنتروبي لعملية تحول نستخدم العلاقة الآتية:

$$\Delta S = n\ \Delta H_{trans}/T_{trans} \qquad (5\text{-}66)$$

حيث T_{trans} هي درجة التحول و ΔH_{trans} هي كمية الحرارة الكامنة لتحول جزيء واحد من المادة.

دالة الطاقة الحرة:

يمكن استخدام دالة الأنتروبي في التنبؤ باتجاه تغيير العمليات التي تتم في نظام معزول حراريا. و لما كانت أغلب العمليات الفيزيائية و الكيميائية تتم في نظام مفتوح أو غير معزول فإننا نحتاج إلى دالة ثرموديناميكية أخرى. وتسمى الدالة الجديدة بدالة الطاقة الحرة free energy و هي من نوعين: دالة جبس للطاقة الحرة Gibb's free energy وتستخدم عند ثبوت الضغط و هي أهم و أكثر شيوعا و تُعطى الرمز G، و دالة هيلمهولتز للطاقة الحرة Helmholtz free energy و تستخدم عند ثبوت الحجم و تُعطى الرمزA. و تعرف الدالتان بالعلاقتين الآتيتين:

$$G = H - TS \qquad (5\text{-}67)$$
$$A = E - TS \qquad (5\text{-}68)$$

نلاحظ من العلاقتين السابقتين أن طاقة النظام (H أوE) تنقسم إلى جزئين : جزء يحدد مدى انتظام مكونات النظام و هو TS، و جزء يمثل الطاقة القابلة للتحول إلى شغل نافع و هو G أو A. و بالمقارنة مع الطاقة الكلية لحجر مثلا، يمكن أن نعتبر G أو A كطاقة الحركة، أما TS فهي طاقة الوضع. وتقاس الطاقة الحرة مثل باقي دوال الطاقة بوحدة السعر أو الجول.

و فيما يلي سنقصر الدراسة على دالة جبس للطاقة الحرة، و يمكن استنتاج العلاقات المقابلة لدالة هيلمهولتز بنفس الطريقة.

لاحظ أن دالة الطاقة الحرة دالة حالة لا تعتمد على مسار العملية، و ذلك لأنها تساوي كميات لا تعتمد على المسار. و على ذلك يمكن كتابة التغير في الطاقة الحرة على الصورة:

$$\Delta G = G_f - G_i \qquad (5\text{-}69)$$

عند ثبوت درجة الحرارة يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة من المعادلة (5-66) كما يلي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (5\text{-}70)$$

مفهوم الطاقة الحرة:

للتوصل إلى مفهوم دالة الطاقة الحرة نقوم بإجراء تفاضل لطرفي المعادلة (5-66):

$$dG = dH - TdS - SdT \qquad (5\text{-}71)$$

$$= d(E + PV) - TdS - SdT \qquad (5\text{-}72)$$

$$= dE + VdP + PdV - TdS - SdT \qquad (5\text{-}73)$$

عند ثبوت درجة الحرارة و الضغط: $VdP = 0 \;,\quad SdT = 0$

$$dG = dE + pdV - TdS \qquad (5\text{-}74)$$

بفرض أن العملية تتم عكسيا : $dq_{rev} = TdS$ و بالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على:

$$dG = dE + pdV - dq_{rev} \qquad (5\text{-}75)$$

ويمكن كتابة القانون الأول في الصورة : $dE = dq_{rev} - dW_{max}$

و بالتعويض يصبح التغيير في الطاقة الحرة : $-dG = dW_{max} - pdV$

$$-dG = dW_{useful} \qquad (5\text{-}76)$$

حيث dW_{useful} هو الشغل النافع الذي يفعله النظام بخلاف شغل التمدد. لاحظ أن الشغل النافع ُيقَابل بقيمة سالبة للتغير في الطاقة الحرة. يعني هذا أن التغير في الطاقة الحرة يكون سالب في حالة العملية التلقائية و التي تنتج شغل نافع. وعندما يكون التغير في الطاقة الحرة موجب يكون الشغل مفعول على النظام، أي أن العملية غير تلقائية. أخيرا إذا ساوى التغير في الطاقة الحرة الصفر تكون العملية في حالة اتزان.

بناء على ما سبق يمكن استخدام التغير في الطاقة الحرة للتنبؤ باتجاه العملية كما يلي:

العملية تكون العكسية عند $dG = 0$

العملية تكون غير عكسية و تلقائية عند $dG = -ve$

العملية تكون غير تلقائية عند $dG = +ve$

التغير في الطاقة الحرة لغاز مثالي يتمدد عكسيا:

لمثل هذا الغاز: $PdV = dW_{max}$, $TdS = dq_{rev}$

بالتعويض في الصورة التفاضلية للتغير في الطاقة الحرة المعادلة (5-73):

$$dG = dE + dW_{max} + VdP - dq_{rev} - SdT \qquad (5\text{-}77)$$

و لكن من القانون الأول: $dE = dq_{rev} - dW_{max}$

$$dG = VdP - SdT \qquad (5\text{-}77)$$

تأثير الضغط على الطاقة الحرة: عند ثبوت درجة الحرارة، تؤول المعادلة الأخيرة إلى

$$dG = VdP \qquad (5\text{-}79)$$

بالتعويض من قانون الغاز المثالي عن الحجم تصبح المعادلة في الصورة التكاملية الآتية:

$$\int dG = nRT \int dP/P \qquad (5\text{-}80)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT\ \ell n\ (P_2/P_1) \qquad (5\text{-}81)$$

و بوضع نحصل علي الطاقة الحرة القياسية ، و تكتب المعادلة الأخيرة على الصورة:

$$G = G^o + nRT\ \ell n\ P \qquad (4.82)$$

تظهر المعادلة الأخيرة أن الطاقة الحرة لغاز مثالي تزيد خطيا مع اللوغاريتم الطبيعي لضغط الغاز. يمكن تطبيق نفس المعادلة على المحاليل مع تغيير الضغط إلى تركيز (أقواس مربعة تحتوي داخلها على المادة المتفاعلة أو الناتجة). و الواقع أن كل المعادلات الآتية بخصوص الطاقة الحرة يمكن استخدامها في جميع الأوساط (غازية أو سائلة أو صلبة).

تطبيق دالة الطاقة الحرة على التفاعلات الكيميائية:

للتفاعل الغازي العكسي:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \qquad (5\text{-}83)$$

يعطى ثابت اتزان التفاعل بالعلاقة:

$$K = P_C^{\,c}\, P_D^{\,d} / P_A^{\,a}\, P_B^{\,b} \qquad (5\text{-}84)$$

التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:

$$\Delta G = \Sigma\, G_{products} - \Sigma\, G_{reactants} \qquad (5\text{-}85)$$

بالتعويض عن الطاقة الحرة لكل مكون نحصل على:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ \ell n\ \{P_C^{\,c}\, P_D^{\,d} / P_A^{\,a}\, P_B^{\,b}\} \qquad (5\text{-}86)$$

$$\Delta G^o = G^o_D + G^o_C - G^o_B - G^o_A \qquad (5\text{-}87)$$

بالتعويض من المعادلة (5-854) في المعادلة (5-86) نحصل على:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ell n K \quad (5\text{-}88)$$

عند الاتزان: $\Delta G = 0$ ، و عليه:

$$\Delta G^o = -RT \ell n K \quad (5\text{-}89)$$

تأثير درجة الحرارة على الطاقة الحرة: عند ثبوت الضغط، تؤول المعادلة (5-78) إلى:

$$dG = -SdT \quad (5\text{-}90)$$

المعادلة الأخيرة تبين طريقة تعيين الأنتروبي لغاز مثالي و ذلك من خلال تعيين مقدار التغير في الطاقة الحرة بالنسبة لدرجة الحرارة المطلقة. بالنسبة للتفاعلات تأخذ المعادلة الصورة:

$$d\Delta G/dT = -\Delta S \quad (5\text{-}91)$$

بالتعويض من المعادلة (5-69) يمكن أن نحصل المعادلة الآتية:

$$d\Delta G/dT = (-\Delta H - \Delta G)/T \quad (5\text{-}92)$$

وبإعادة الترتيب نحصل على:

$$d\Delta G/dT - \Delta G/T = -\Delta H/T \quad (5\text{-}93)$$

باستخدام قواعد التفاضل العامة حيث:

نضع $u = \Delta G$ و $v = T$ ، ثم نطبق القاعدة: $d(u/v) = (udv - udv)/v^2$

فيتحول الطرف الأيسر من المعادلة (5-93) إلى الصورة:

$$T\, d\Delta G/dT \equiv d\Delta G/dT - \Delta G/T \quad (5\text{-}94)$$

و بهذا يمكن كتابة المعادلة (93) كما يلي:

$$Td\Delta G/dT = -\Delta H/T \quad (5\text{-}95)$$

$$d\Delta G/dT = -\Delta H/T^2 \quad (5\text{-}96)$$

$$d(\ell nK)/dT = -\Delta H^o/RT^2 \quad (5\text{-}97)$$

$$d(\ell n K)/d(1/T) = -\Delta H^o/T \quad (5\text{-}98)$$

$$\ell n K = -\Delta H^o/RT + \text{constant} \quad (5\text{-}99)$$

$$\ell n (K_2/K_1) = -(\Delta H^o/R)(1/T_2 - 1/T_1) \quad (5\text{-}100)$$

العلاقتان (5-99) و (5-100) يمكن استخدامهما لتعين التغير في الإنثالبي القياسي (حرارة التفاعل القياسية) للتفاعل.

إمتحان ذاتي

١. احسب الشغل الناتج عن تمدد١٠ جزيئات من غاز مثالي تحت ضغط ثابت هو الضغط الجوي العادي. الحجم الابتدائي ٥ لترات و الحجم النهائي ١٠ لترات و درجة الحرارة ٦٠ مئوية.

٢. في المسألة السابقة، هل امتص الغاز حرارة أم طرد حرارة؟. ما مقدار التغير في كمية الحرارة؟

٣. تمدد ٤ جزيئات من غاز مثالي في نظام معزول فتغيرت درجة الحرارة من ٦٠ مئوية إلى ٤٠ مئوية. احسب الشغل و التغير في الطاقة الداخلية للغاز و كمية الحرارة. السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت تساوي ٢ سعر لكل درجة حرارة.

٤. في المسألة السابقة احسب الحجم النهائي للغاز، علما بأن الحجم الابتدائي كان لترين.

٥. احسب التغير في الإنثالبي في المسألة ٣.

٦. احسب التغير في الإنثالبي لاحتراق النفثالين حسب المعادلة:

$$C_{10}H_{8(s)} + 12O_{2(g)} \rightarrow 10CO_{2(g)} + 4H_2O_{(\ell)}$$

علما بأن حرارة الاحتراق تحت حجم ثابت كانت 619 kcal mol^{-1} عند درجة حرارة 288 K.

٧. عند درجة حرارة 298K كانت قيم حرارة احتراق الميثانول و الجرافيت و الهيدروجين هي 173 kcal mol^{-1} و 84 kcal mol^{-1} و 94.2 kcal mol^{-1}. احسب حرارة تكوين الميثانول.

٨. عند درجة حرارة ١٨ مئوية، الحرارة المتصاعدة من ذوبان جرام ذري من الحديد في حمض وفق المعادلة الآتية كانت 20.8 kcal mol^{-1} . احسب التغير في الطاقة الداخلية.

$$Fe_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

٩. احسب التغير في الإنثالبي للتفاعل الآتي:

$$Al_2O_{3(s)} + 3C_{(graphite)} \rightarrow 2Al_{(s)} + 3CO_{(g)}$$

علماً بأن الجرام من الألمونيوم يصعد عند أكسدته تحت ضغط ثابت 7.01 kcal. و تحترق الجرافيت تحت ضغط ثابت و فق المعادلة الآتية و يصعد حرارة مقدارها 67.6 kcal mol^{-1} :

١٠. احسب حرارة تكوين أول أكسيد الكربون

$$C_{(graphite)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$

علماً بأن قيمتي حرارة احتراق الجرافيت و أول أكسيد الكربون تحت ضغط ثابت هما: 84 kcal mol^{-1} و 64.6 kcal mol^{-1} .

١١. احسب حرارة تكوين الأسيتيلين ، علما بأن حرارتي احتراق الأسيتيلين 310.7 kcal mol^{-1} والهيدروجين و قيمة حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون 94.2 kcal mol^{-1} و 84 kcal mol^{-1}.

١٢. حرارة تبخر جزيء جرامي من الهليوم هي 22.0 cal عند درجة غليانه 4.29K . احسب التغير في الطاقة الداخلية.

١٣. للتفاعل الآتي : $A + B \rightarrow 2C$

التغير في الإنثالبي يساوي $153\ kcal\ mol^{-1}$ عند درجة حرارة $25\ ^oC$. احسب التغير في الإنثالبي لهذا التفاعل عند $300\ ^oC$. علما بأن السعات الحرارية للمواد A وB وC هي $6.2\ cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$ و $5.1\ cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$ و $7.3\ cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

١٤. تحول ٣٠ جرام من الماء إلى بخار ماء عند درجة الغليان (١٠٠ درجة مئوية) و ضغط جوي عادي. الحرارة الكامنة لغليان الماء $192\ kcal\ mol^{-1}$. احسب : كمية الحرارة الممتصة و الشغل و التغير في الأنتروبي و التغير في الطاقة الداخلية.

١٥. احسب الكفاءة القصوى لمحرك يحرق الوقود عند $200\ ^oC$ و يطرد العادم عند $80\ ^oC$.

١٦. تمدد ٥ جزيئات من غاز النتروجين عكسيا و أيزوثرميا عند درجة حرارة و ضغط ، فزاد الحجم من ٣ لترات إلى ٧,٥ لتر. احسب التغير في الأنتروبي.

١٧. احسب التغير في الأنتروبي عندما ترتفع درجة حرارة ١٠ جرامات من الماء من $20\ ^oC$ إلى 30^oC. السعة الحرارية الجزيئية للماء $18.5\ cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

١٨. ثابت اتزان تفاعل عكسي تحت ضغط ثابت يساوي 0.01 عند درجة حرارة $200\ ^oC$. احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل.

١٩. احسب التغير في الطاقة الحرة لثلاثة جزيئات من الأكسجين ارتفع ضغطها من 1 atm إلى 10 atm عند درجة حرارة $25\ ^oC$.

٢٠. ثابتي اتزان تفاعل عكسي عند درجتي الحرارة $25\ ^oC$ و $150\ ^oC$ هما 0.12 و 0.031 . احسب حرارة التفاعل.

٢١. احسب التغير في الأنتروبي لتفاعل كمية حرارته تساوي $-110\ kcal\ mol^{-1}$ و التغير في طاقته الحرة يساوي $-120\ kcal\ mol^{-1}$ عند درجة حرارة ٢٥ مئوية.

إجابة الامتحان الذاتي

١. الشغل يعطى من العلاقة:

$$W = n R T \ell n (V_f/V_i)$$
$$= 10\times2\times333 \ \ell n (10/5)$$
$$= 4.616 \text{ kcal.}$$

٢. حيث إن $W=+ve$ و $\Delta E = 0$ فوفق القانون الأول:

$$q = \Delta E + W$$
$$q = W$$

و هكذا يجب أن تكون $q= +ve$ مما يعني امتصاص حرارة و مقدارها يساوي قيمة الشغل:

$q= 4.616$ kcal.

٣. حيث إن النظام معزول حراريا فإن $q= 0$ و حسب القانون الأول $q = \Delta E + W$

$$\Delta E= -W$$
$$W = - n C_v \Delta T$$
$$= 4\times2\times20 = 160 \text{ cal.}$$
$$\Delta E = -160 \text{ cal.}$$

٤. حسب العلاقة المميزة للعمليات الأديباتيكية :

$$(T_f/T_i)^{Cv/R} = V_i/V_f$$
$$(50/60)^{3/2} = 2/V_f$$
$$V_f = 3.67 \text{ L}$$

٥. تعطى قيمة التغير في الإنثالبي بالمعادلة:

$$\Delta H = \Delta E + W$$

و حيث أن $\Delta E = -W$ فإن $\Delta H = 0$

٦. التغير في الإنثالبي يحسب من العلاقة:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$
$$\Delta n = 10-12 = -2$$
$$\Delta H = -618,800 - 2\times2\times288 = -619,952 \text{ cal}$$

٧. يتكون الميثانول وفق المعادلة:

$$C_{(graphite)} + 2H_{2(g)} + ½O_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(\ell)} + \Delta H \quad (i)$$

و يحترق الكربون و الهيدروجين و الميثانول كما يلي:

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_2 \ -84,000 \text{ cal} \quad (ii)$$
$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow H_2O \ - 94,200\times2 \text{ cal} \quad (iii)$$
$$CH_3OH_{(\ell)} + ½O_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(\ell)} \ -173,000 \text{ cal} \quad (iv)$$

بجمع المعادلتين (ii) و (iii) و طرح المعادلة (iv) ، يمكن الحصول على المعادلة (i)، و عليه:

$$\Delta H = -84,000 - 2\times94,200 + 173,000$$

$= -99{,}400\ cal$

٨. الحرارة المتصاعدة (ΔH) ترتبط بالطاقة الداخلية وفق العلاقة:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$
$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$
$$\Delta H = -20{,}800 - 1\times2\times298$$
$$= -21{,}396\ cal\ mol^{1}$$

٩. يمكن حساب التغير في الإنثالبي للتفاعل الأتي وفق المعادلات الآتية:

$$Al_2O_{3(s)} + 3C_{(graphite)} \rightarrow 2Al_{(s)} + 3CO_{(g)} + \Delta H \quad (i)$$
$$3C_{(graphite)} + 3/2\ O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{(g)} -67{,}600\times3 \quad (ii)$$
$$2Al_{(s)} + 3/2O_2 \rightarrow Al_2O_{3(s)} - 7{,}010\times2\times27 \quad (iii)$$

نضرب طرفي المعادلة (iii) في سالب واحد ، ثم نجمع المعادلتين (ii) و (iii) فنحصل على المعادلة (i)، وعليه:

$$\Delta H = 378{,}540 - 202{,}800 = 175{,}740\ cal$$

١٠. تكون أول أكسيد الكربون كما يلي:

$$C_{(graphite)} + ½O_{2(g)} \rightarrow CO + \Delta H_f \quad (i)$$
$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_2\ -84{,}000\ cal \quad (ii)$$
$$CO_{(g)} + ½O_{2(g)} \rightarrow CO_2\ -64{,}600\ cal \quad (iii)$$

نضرب طرفي المعادلة (iii) في سالب واحد ، ثم نجمع المعادلتين (ii) و (iii) فنحصل على المعادلة (i)، وعليه:

$$\Delta H = 84{,}000 - 64{,}000 = -19{,}400\ cal\ mol^{-1}$$

١١. نكون الأسيتيلين كما يلي:

$$2C_{(graphite)} + H_{2(g)} \rightarrow CH\equiv CH + \Delta H_f \quad (i)$$
$$2C_{(graphite)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2CO_2\ -2\times84{,}000\ cal \quad (ii)$$
$$H_{2(g)} + ½O_{2(g)} \rightarrow HO_2\ - 94{,}200\ cal \quad (iii)$$
$$CH\equiv CH + 5/2O_{2(g)} \rightarrow 2CO_2 + H_2O\ -84{,}000\ cal \quad (iv)$$

نضرب طرفي المعادلة (iv) في سالب واحد ، ثم نجمع المعادلتين (ii) و (iii) و (iv) فنحصل على المعادلة (i)، و عليه:

$$\Delta H = 2\times84{,}000 - 94{,}200 + 310{,}700 = 48{,}500\ cal\ mol^{-1}$$

١٢. حسب القانون الأول:

$$q = \Delta E + W$$

$q = 22\ cal$ و الشغل يمكن حسابه من العلاقة $W = \Delta n\ RT$ و $\Delta n= 1$ و عليه:

$$\Delta E = q - W$$
$$= 22 - 8.58 = 13.42\ cal$$

١٣. نطبق قانون كيرشوف: $d\Delta H/dT = \Delta C_p$

حيث: $\Delta C_p = \sum C_p(\text{product}) - \sum C_p(\text{reactant})$

يمكن كتابة معادلة كيرشوف على الصورة:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1/T_2 - T_1 = \sum C_p(\text{product}) - \sum C_p(\text{reactant})$$

$$\Delta H_2 + 153{,}000/(300-25) = 2\times 7.3 - (6.2+5.1)$$

$$\Delta H_2 = 152{,}092 \text{ cal mol}^{-1}$$

١٤. نحسب أولا عدد الجزيئات و يساوي $30/18 = 1.667$

غليان الماء يصاحب بشغل ُيعطى بالعلاقة:

$$W = \Delta n\, RT$$

$$= 1.667\times 2\times 373 = 1243.58 \text{ cal}$$

كمية الحرارة الممتصة: $q = 1.667\times 192{,}000 = 320{,}000 \text{ cal}$

حسب القانون الأول: $q = \Delta E + W$

$$\Delta E = q - W = 318{,}756 \text{ cal}$$

التغير في الأنتروبي يحسب من العلاقة: $\Delta S = \Delta n\, \Delta H_b / T_b$

$$= 1.667\times 192{,}000/373$$

$$= 858.08 \text{ cal K}^{-1}$$

١٥. الكفاءة القصوى تعطى من العلاقة:

$$Eff = T_h - T_\ell/T_h$$

$$= 473 - 353/473 = 0.25$$

١٦. التغير في الأنتروبي لهذه العملية يعطى من العلاقة:

$$\Delta S = n\, RT\, \ell n\, (V_f/V_i)$$

$$= 5 \times 2\, \ell n\, (7.5/3) = 9.16 \text{ cal K}^{-1}$$

١٧. التغير في الأنتروبي لهذه العملية يعطى من العلاقة:

$$\Delta S = n\, C_p\, \ell n\, (T_f/T_i)$$

$$= (10/18) \times 18.5\, \ell n\, (303/293) = 0.34 \text{ cal K}^{-1}$$

١٨. تحسب الطاقة الحرة القياسية من ثابت الاتزان وفق العلاقة:

$$\Delta G^o = - RT\, \ell n\, K$$

$$= - 2\times 573\, \ell n\, 0.01 = -5277.5 \text{ cal mol}^{-1}$$

١٩. تحسب الطاقة الحرة من العلاقة:

$$\Delta G = n\, RT\, \ell n\, P_f/P_i$$

$$= 3\times 2\times 298\, \ell n\, 10 = 4{,}114 \text{ cal}$$

٢٠. تحسب حرارة التفاعل من ثابت الاتزان عند درجتي حرارة وفق المعادلة:

$$\ell n\, K_2/K_1 = (\Delta H^o/R)\ \{(T_2\text{-}T_1)/T_2T_1\}$$

$$\ell n\, 0.03/0.12 = (\Delta H^o/2)\ \{150\text{-}25/298\times423\}$$

$$\Delta H^o = \text{-}2{,}796\ \text{cal mol}^1$$

٢١. العلاقة المستخدمة لحساب التغير في الأنتروبي بدلالة التغير في الطاقة الحرة و كمية الحرارة:

$$\Delta G = \Delta H\ -\ T\,\Delta S$$

$$\Delta S = (\Delta H\ -\ \Delta G)\ /\ T$$

$$= \text{-}110{,}000 - 120{,}000\ /298 = 33.6\ \text{cal K}^{-1}$$

أساسيات الكيمياء الفيزيائية

قاعدة الطور

الجدارة: التوصل إلى المتغيرات المؤثرة على النظم الطورية المتزنة.

الأهداف :

- أن يعين الطالب المتغيرات التي يمكن التأثير بها على النظام المتزن دون هدمه.
- أن يوظف الطالب قاعدة الطور في الاستخدام التطبيقي للنظم الهامة مثل السبائك و الأملاح.
- استنباط مخاليط ذات درجة انصهار منخفضة من السبائك المعدنية.
- تكوين مركبات لها خواص فيزيائية محددة من مخاليط معينة.

الوقت المتوقع للدراسة : أربع ساعات في الفصل الدراسي.

متطلبات الجدارة: معرفة الاتزان و الديناميكا الحرارية الكيميائية و خواص المواد.

قاعدة الطور (الصنف) Phase rule:

هي علاقة رياضية تصف حالة الاتزان لمجموعة من الأطوار في نظام ما. و يمكن من قاعدة الطور استنتاج المتغيرات الممكن التأثير بها على النظام مع احتفاظه بجميع الأطوار المكونة للنظام. و قبل مناقشة قاعدة الطور يلزم وضع تعاريف واضحة لمجموعة من المصطلحات الواردة في القاعدة.

النظام System:

هو كل ما يمكن معاملته و النظر إليه كوحدة واحدة من الناحيتين الكيميائية والفيزيائية. فقد يكون دورق يحتوي على مادة أو أكثر نظاما ، و قد يكون هواء غرفة نظاما آخر. والنظام نوعان: متجانس Homogeneous و غير متجانس Heterogeneous . يقال للنظام أنه متجانس إذا تماثل كل جزء فيه على المستوى الميكروسكوبي. محلول سكري مثلا هو نظام متجانس و يمكن أن يظل متجانس إذا أذيب فيه قليل من ملح الطعام. فإذا تبقى بعض الملح دون ذوبان أصبح نظاماً غير متجانس. الماء العكر مثلا نظام غير متجانس.

الطور Phase:

و يقال له أيضا الصنف، هو كل جزء متجانس من النظام له صفات كيميائية و فيزيائية تميزه عن غيره من الأطوار و يمكن فصله عن غيره من الأطوار بطريقة ميكانيكية. مثلا كوب من الماء فيه قطع ثلج، هنا الماء السائل ُيعد طورا و الثلج طورا آخر، فعدد الأطوار هنا اثنان. أما كأس فيه ماء وملح كثير و رمل، فهنا المحلول الملحي طورا و الرمل طورا ثانيا و المتبقي من الملح دون ذوبان طورا ثالثا. وسنرمز لعدد الأطوار بالرمز P .

المكون Component:

يقصد بالمكون المادة الكيميائية ذات التركيب الكيميائي الذي يجعلها متميزة عن غيرها من المواد. مثلا الماء و الثلج مكون واحد ، بينما الماء و ملح الطعام مكونان. أما عدد المكونات فهو أقل عدد يمكن أن يصف الكيماويات الموجودة في النظام. إذا كانت الكيمياويات في النظام أو بعضها يساهم في عملية اتزان فإن عدد المكونات يقل بمقدار واحد. في حالة وجود عمليتي اتزان يقل عدد المكونات بمقدار اثنين، و هكذا. و يعود السبب في ذلك إلى أن عملية الاتزان يمكن استخدامها في الحصول علي قيمة أحد المكونات من معرفة الكيماويات الأُخر و ثابت الاتزان. و سنعطي عدد المكونات الرمزC. مثال: احسب عدد المكونات في النظام المتزن الآتي:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O \qquad (6\text{-}1)$$

العدد الإجمالي هو ثلاثة، يمكن معرفة أحدهم من قيمتي المكونين الآخرين و ثابت الاتزان، وعليه يكون عدد المكونات اثنين. لاحظ أن التفاعل السابق يحتوي على طور واحد، و ذلك لان جميع المكونات غازية، و الغازات تعد طورا واحدا مهما احتوت على مكونات كيميائية.

درجات الطلاقة Degrees of Freedom:

هو عدد المتغيرات المستقلة التي يمكن التأثير بها على النظام دون هدمه (أي اختفاء أحد الأطوار أو ظهور أطوار جديدة). و تشمل هذه المتغيرات درجة الحرارة الضغط وتركيز المكونات.

استنتاج قاعدة الطور:

درجات الطلاقة (F) تساوي الفرق بين العدد الكلي للمتغيرات في النظام (F_1) مطروح منها عدد المتغيرات الثابتة بعمليات الاتزان (F_2).

$$F = F_1 - F_2 \qquad (6\text{-}2)$$

العدد الكلي للمتغيرات F_1 لنظام مكون من C مكون و P طور هو حاصل ضرب عدد المكونات المطلوبة لوصف الطور الواحد في عدد الأطوار، بالإضافة الى درجة الحرارة و الضغط:

$$F_1 = (C - 1)P + 2 \qquad (6\text{-}3)$$

عدد المتغيرات الثابتة بالاتزان F_2 هو حاصل ضرب عدد معادلات اتزان الطور الواحد في عدد المكونات:

$$F_2 = (P - 1)C \qquad (6\text{-}4)$$

من المعادلتين (6-3, 6-4) يمكن حساب قيمة F من المعادلة (6-1):

$$F = P(C - 1)P + 2 - C(P - 1) \qquad (6\text{-}5)$$

$$F = C - P + 2 \qquad (6\text{-}6)$$

المعادلة الأخيرة هي قاعدة الطور لنظام مكون من C مكون و P طور.

النظم المكثفة Condensed systems:

هو كل نظام لا يلعب الضغط فيه دوراً، مثل تكوين السبائك المعدنية و ذوبان الأملاح في الماء، هنا يمكن إهمال الضغط و بالتالي تقل درجات الطلاقة درجة واحدة، وتصبح قاعدة الطور في الصورة:

$$F = C - P + 1 \qquad (6\text{-}7)$$

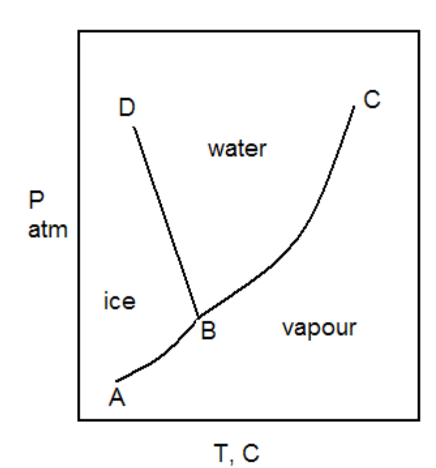
تطبيقات قاعدة الطور:

١. نظم المكون الواحد One-component systems:

تمثل هذه النظم الأطوار المختلفة لمادة كيميائية واحدة و تحولات الأطوار عند درجات حرارة و ضغوط مختلفة.

مثال١ : الماء:

عند درجات الحرارة العادية و الضغوط المتوسطة يمكن أن يوجد الماء في ثلاث حالات أساسية، الماء (سائل) و الثلج (صلب) و بخار الماء (غاز). يمكن التعبير بيانيا من تواجد الأطوار الثلاثة من خلال رسم شكل الطور Phase diagram للماء، و هو علاقة بين الضغط و درجة الحرارة توضح سلوك الماء و تحوله من طور لآخر، انظر الشكل (6-1). يلاحظ من الشكل تكون ثلاث مناطق للأطوار الثلاثة للماء وهي المنطقة المحصورة بين DBC للماء السائل وABC المنطقة لبخار الماء و ABD المنطقة للثلج. و يوجد طور واحد فقط في كل منطقة، وحسب قاعدة الطور فإن C = 1 و P = 1 و عليه فدرجات الطلاقة



شكل (6-1): شكل الطور لنظام الماء.

$F = C - P + 2 = 1\text{-}1\text{+}2 = 2$. و يعني ذلك إمكانية تغيير درجة الحرارة و الضغط في نفس الوقت داخل أي منطقة دون تلاشي النظام. مثلا يمكن تسخين الماء أو تبريده قليلا و خفض الضغط عليه أو رفعه قليلا و يظل الماء في الحالة السائلة فقط.

وتمثل الخطوط عمليات تحول الأطوار المختلفة للماء. الخط الممثل لغليان أو تكثف الماء هو BC و الخط الممثل لتجمد الماء أو انصهار الثلج هو DB و الخط الممثل لتسامي الثلج هو AB. و عند كل نقطة على أحد هذه الخطوط يوجد كلا الطورين الداخلين في عملية التحول و التي تعد من عمليات الاتزان. ويمكن حساب درجات الطلاقة على الخطوط كما يلي:

$$F = C - P + 2 = 1\text{-}2\text{+}2 = 1$$

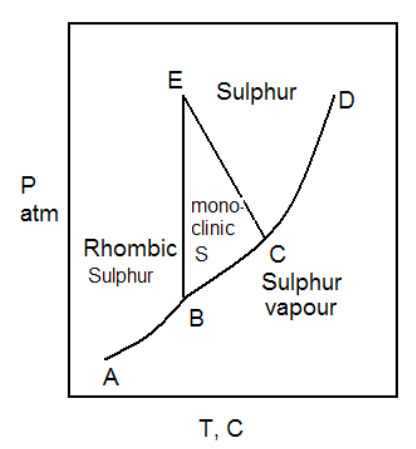
و يعني ذلك وجود درجة طلاقة واحدة أثناء عملية التحول. مثلا عند غليان الماء عند ضغط معين توجد درجة حرارة غليان واحدة لا يمكن تغيرها. إذا أردنا أن يغلي الماء عند درجة حرارة معينة يمكن تغيير الضغط فقط لتحقيق ذلك. أخيرا نلاحظ أن النقطة B هي يوجد عندها الأطوار الثلاثة و على ذلك تسمى النقطة الثلاثية للماء triple point. و عدد درجات الطلاقة عند النقطة B هي:

$$F = C - P + 2 = 1\text{-}3\text{+}2 = 0$$

أي لا يوجد أي درجة من درجات الطلاقة عند الوصول إلى تلك النقطة. و تعد هذه النقطة مميزة لنظام الماء، و قد اصطلح على اعتبار درجة الحرارة عندها مساوية للصفر المئوي عند معايرة الترمومتر المئوي.

مثال٢: الكبريت:

يمكن للكبريت الصلب التواجد في صورتين Allotropies، هما الكبريت المعيني و الكبريت المنشوري. و يمثل الشكل (6-2) شكل الطور لنظام الكبريت. و كما في المثال الأول فإن درجات الطلاقة في كل منطقة F = 2 و على الخطوط المعبرة عن عمليات التحول الطوري للكبريت F = 1 و أخيرا فإن هناك نقطتان ثلاثيتان للكبريت هما B, C . النقطة الأولى تمثل وجود الأطوار الثلاثة:



شكل (6-2): شكل الطور لنظام الكبريت.

الكبريت السائل و بخار الكبريت و الكبريت المنشوري، بينما تمثل النقطة الثانية وجود الأطوار الثلاثة: الكبريت المنشوري و الكبريت المعيني و بخار الكبريت.

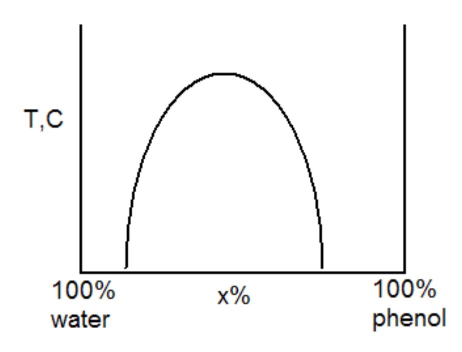
٢. **نظم المكونين:**

هذه النظم شائعة في الكيمياء و تمثل عملية ذوبان مادة في مذيب أو امتزاج سائلين أو تبلور ملح أمثلة على ذلك. و غالبا ما يلعب الضغط دورا محدودا في مثل تلك العمليات و يمكن اعتبار تلك النظم نظم مكثفة. و هنا تصبح قاعدة الطور: $F = C - P + 1$.

مثال١: نظام الماء و الفينول

عند ثبوت الضغط، فإن تغير تركيب المخلوط و درجة الحرارة هما العاملين الممثلين لشكل الطور لنظام ثنائي مكثف. و يقصد بتركيب المخلوط هنا النسبة المئوية لأحد المكونين في المخلوط (x%). ويظهر في شكل الطور، شكل (6-3)، منحنى ذو قمة يحدد منطقتين: الأولى يوجد فيها طبقة واحدة تامة الامتزاج خارج المنحنى، و الثانية يوجد فيها طبقتان إحداها غنية بالماء و الأخرى غنية بالفينول، و هي

أسفل المنحنى. لاحظ أن الماء و الفينول يكونان تاما الامتزاج عند جميع درجات الحرارة إذا كانت نسبة أحدهما

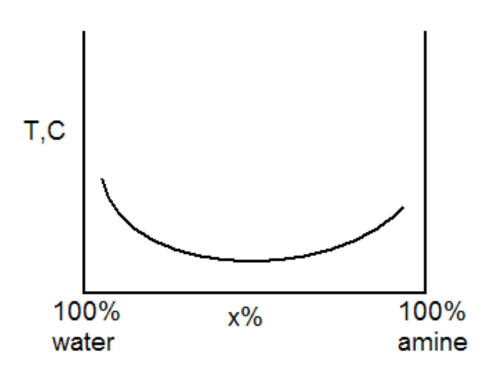


شكل (3-6): شكل الطور لنظام الماء و الفينول.

عالية جدا. و عموما تزيد قابلية الامتزاج كلما زادت درجة الحرارة. و يُميز هذا النظام درجة حرارة حرجة عظمى للامتزاج و هي درجة الحرارة التي يتم فوقها الامتزاج التام بأي نسبة للمكونين. و يمثل المنحنى ذو القمة عملية ذوبان أحد المكونين في الآخر عند درجات حرارة مختلفة. درجات الطلاقة في المنطقة الخارجية (طبقة واحدة) هي: $F = 2 - 1 + 1 = 2$. و يعني ذلك إمكانية تغيير درجة الحرارة و نسبة أحد المكونين في نفس الوقت و تظل الطبقة متجانسة. و على خط الذوبان: $F = 2 - 2 + 1 = 1$ أي لا يوجد إلا عامل واحد يمكن تغييره، إما درجة الحرارة أو نسبة أحد المكونين. في المنطقة الداخلية للمنحنى (طبقتان) : $F = 2 - 1 + 1 = 2$، و ذلك لأن تركيز كل طبقة يعتمد على الآخر و على التركيب الكلي للمخلوط و هو وحيد عند كل درجة حرارة، و يمكن تغييره بتغيير درجة الحرارة فقط.

مثال٢ : نظام الماء و أمين ثلاثي الإيثيل:

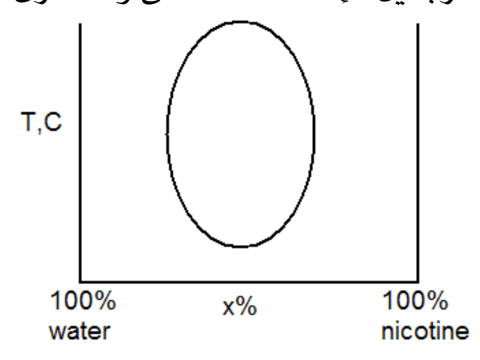
يمثل شكل الطور لهذا النظام، شكل (4-6)، منحنى ذو نهاية صغرى، داخله من أعلى توجد طبقتان ويوجد أسفله طبقة واحدة. المادتان تامتا الامتزاج عندما تكون نسبة أحد المكونين عالية جدا. و يمكن مناقشة هذا النظام كما في المثال السابق. و يميز النظام درجة حرارة حرجة صغرى للذوبان و هي الدرجة التي تحتها يتم الامتزاج التام للمكونين بأي نسبة.



شكل (6-4): شكل الطور لنظام الماء و أمين ثلاثي الإيثيل.

مثال٣: نظام الماء و النيكوتين

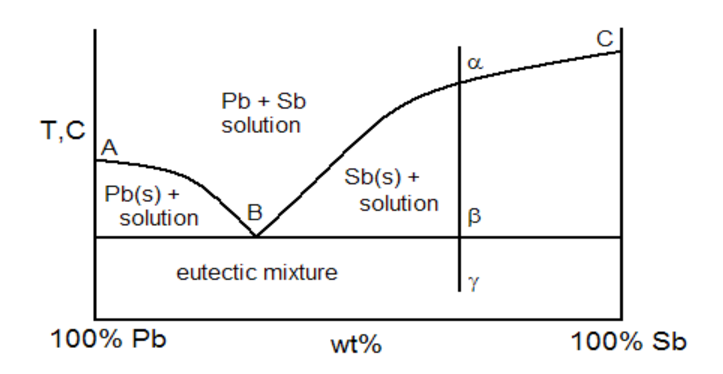
يمثل شكل الطور لهذا النظام، شكل (6-5)، بطوق loop يوجد داخله طبقتان و خارجه طبقة واحدة. وهكذا فإن للنظام درجتين حرجتين، إحداهما عظمى و الأخرى صغرى.



شكل (6-5): شكل الطور لنظام الماء و النيكوتين.

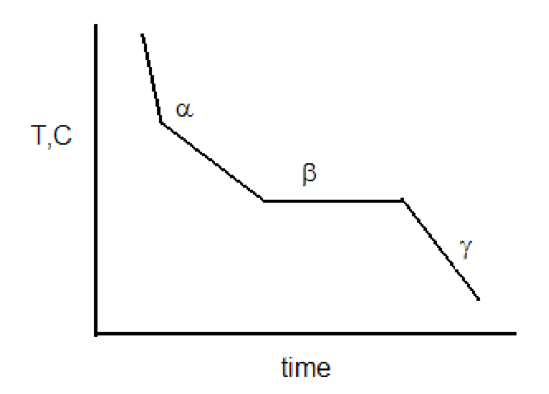
تكوين المخاليط الإتيكتية Eutectic mixtures:

يتكون المخلوط الإتيكتيكي البسيط لمكونين من مخلوط صلب للمكونين بنسبة معينة ذات درجة حرارة انصهار هي الأقل لكل نسب المكونين. و من الأمثلة على تكوين مخلوط إتيكتيكي نظام الماء و ملح يوديد البوتاسيوم، و كثير من السبائك المعدنية مثل النحاس مع الفضة و كذا الرصاص مع الأنتيمون. و يصور الشكل (6-6) شكل الطور لنظام ثنائي مكثف من الرصاص و الأنتيمون، و يُكون النظام مخلوط إتيكتيكي تركيبه 13% Sb و له أقل درجة انصهار للنظام. و تسمى درجة حرارة المخلوط الإتيكتيكي eutectic temperature، و هي مميزة للنظام عند ضغط ثابت. و يمثل المنحنى AB منحنى ذوبان الرصاص عند درجات حرارة مختلفة، بينما يمثل المنحنى BC تغير ذوبان الأنتيمون. أما الخط الأفقي فيمثل تجمد (أو انصهار) المخلوط الإتيكتيكي، إما بمفرده عند النقطة B، أو بالإضافة إلى الزيادة من الرصاص (إلى اليسار من المخلوط الإتيكتيكي) أو الزيادة من الأنتيمون (إلى اليمين من



شكل (6-6): الطور لنظام الرصاص و الأنتيمون.

المخلوط الإتيكتيكي) عند النقاط الأخرى على الخط. و لتحديد درجة حرارة المخلوط الإتيكتيكي يستخدم منحنى التبريد cooling curve عند التركيب الممثل بالخط الرأسي αβγ، على سبيل المثال، كما هو مبين في الشكل (6-7). عند تبريد المحلول تنخفض درجة الحرارة حتى الوصول إلى النقطة α وعندها يبدأ الأنتيمون الزائد في الانفصال كمادة صلبة و عليه يقل معدل التبريد أثناء تلك العملية التي تطرد حرارة. عندما ينفصل الأنتيمون الزائد عن تركيب المخلوط الإتيكتيكي و نصل إلى النقطة β، يبدأ المخلوط الإتيكتيكي في التجمد و يظهر في الرسم كخط أفقي حتى تمام التجمد. بعد ذلك تنخفض درجة حرارة المخلوط الصلب حتى الوصول إلى النقطة γ.



شكل (6-7): منحنى التبريد لنظام ثنائي يكون مخلوط إتيكتيكي.

تكوين المركبات Formation of compounds :

بالإضافة إلى تكوين المخاليط الإتيكتية، يُمكن لمكونين تكوين مركب كيميائي أو أكثر. و يعرض شكل الطور (6-8) للمكونين عملية تكوين مركب من المكونين حمض الفورميك والفورمالدهيد عندما تكون النسبة ٥٠٪ من أحد المكونين.

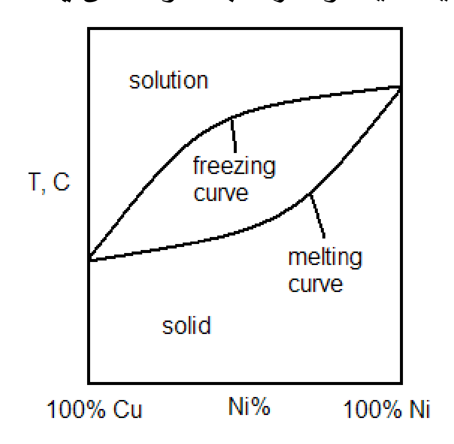
X3
T,C
A
X1
B
C
X2
D
E
F
G
H
100% formic acid
X%
100% formadehyde

شكل (8-6): شكل الطور لنظام الفورمالدهيد و حمض الفورميك.

نلاحظ أن هذا المخلوط يُكَون مركب مميز بقمة عند التركيب X_3 و له درجة حرارة عالية، بالإضافة إلى مخلوطين إتيكتيكيين عند التركيبين X_2 وX_1 . في المنطقة A ينفصل حمض الفورميك الزائد عن تركيب المخلوط الإتيكتيكي X_1 ، بينما يوجد في المنطقة E المخلوط الإتيكتيكي و حمض الفورميك الصلب. في المنطقة B ينفصل المركب X_3 الزائد عن تركيب المخلوط الإتيكتيكي X_1، بينما يوجد في المنطقة F المخلوط الإتيكتيكي X_1 بالإضافة إلى المركب X_3. و يمكن استخلاص الباقي بنفس الطريقة.

المحاليل الصلبة تامة الامتزاج Miscible solids :

يحدث الذوبان التام لمكونين صلبين عندما يتماثل حجما ذرتي المكونين، و تتكون السبائك الاستبدالية بهذا الشكل. و يعرض الشكل (9-6) محلول صلب من النحاس و النيكل، حيث يظهر من الشكل اختفاء تكون المخاليط الإتيكتية أو المركبات و لكن يمكن تمييز منحنيين لعملية الذوبان:

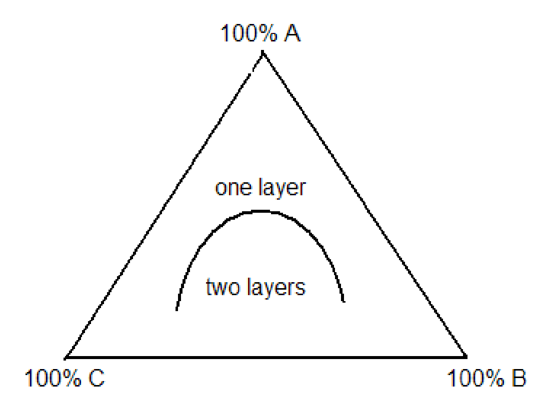


شكل (9-6): شكل الطور لنظام النحاس و النيكل.

الأول يمثل منحنى التجمد و الآخر يمثل منحنى الانصهار. و يمكن ملاحظة أن تركيز المكون ذا درجة الانصهار الأعلى يكون أغنى في المحلول الصلب من المحلول السائل الذي ينفصل منه.

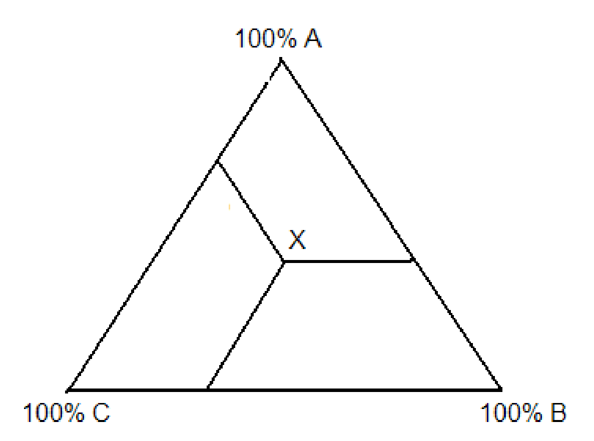
٣. نظم المكونات الثلاثة **Three-component systems** :

عند وجود ثلاثة مكونات يمكن رسم شكل الطور للنظام عند درجة حرارة ثابتة و ضغط ثابت في شكل مثلث متساوي الأضلاع. عند كل رأس (زاوية) يكون تركيز أحد المكونات ١٠٠٪ و يتغير نسبته على طول أحد الأضلاع. و يصور شكل الطور (6-10) ولنظام ثلاثي من الماء و خلات الإيثيل و الإيثانول عملية الذوبان المتبادل للمكونات الثلاثة. لاحظ أن كل من الماء و الإيثانول أو الإيثانول و الخلات تام الامتزاج، بينما الماء و الخلات يمتزجا جزئيا. المنطقة السفلية تحت المنحنى يتكون فيها طبقتان، بينما تتكون طبقة واحدة في المنطقة العليا فوق المنحنى.



شكل (6-10): شكل الطور لنظام ثلاثي .

ويمكن حساب درجات الطلاقة على طول المنحنى: $F = C - P = 3 - 2 = 1$ ، أي أن هناك نسبة مكون واحد يمكن تغييرها و نسبتي المكونين الآخرين لا يمكن تغييرهما في نفس الوقت. في المنطقة العلوية ذات الطبقة الواحدة: $F = 3 - 1 = 2$ ، أي يمكن تغيير نسبتي مكونين. في المنطقة ذات الطبقتين: $F = 3 - 2 = 1$، تعامل كل طبقة كما لو كانت نظام، و هي في ذلك تشابه النقاط الواقعة على المنحنى. و لتمثيل أي نقطة على المنحنى، والمسمى بالمنحنى ثنائي العقدة binodal curve، تُعين أولا نسبة الإضافة من المادة التي تذوب بأي نسبة في أي من المكونين الآخرين (الإيثانول) و التي تكفي لتحويل العكرة أو الطبقتين إلى طبقة واحدة. و بمعرفة النسب الثلاث يمكن التعبير عن ذلك بيانيا حيث ترسم كل نسبة كخط مواز للقاعدة المقابلة لزاوية المكون (١٠٠٪ مكون)، وعند تلاقي الخطوط الثلاثة تتكون نقطة معبرة عن النسب. و بتوصيل النقاط يمكن الحصول على المنحنى. و يمثل الشكل (6-11) هذه الطريقة في حالة افتراضية للنقطة X المتكونة من تلاقي المكونات A و B و C بنسب افتراضية.



شكل (6-11): تمثيل نقطة (X) معبرة عن تركيب نظام ثلاثي .

إمتحان ذاتي

١. احسب درجات الطلاقة للنظم الآتية:

أ. نظام مكون من الماء و الزيت و بخارهما.

ب. نظام مكون من الماء و الإيثانول و بخارهما.

ج. مخلوط غازي متفاعل و عند الاتزان من الأمونيا و الهيدروجين و النتروجين.

د. مخلوط من الماء و الكثير من كلوريد الصوديوم.

ه. نظام مكون من الماء و الثلج و بخار الماء.

٢. ما معنى كل مما يلي:

أ. النظام المتجانس و النظام غير المتجانس.

ب. درجات الطلاقة.

ج. الطور.

د. المخلوط الإتيكتيكي.

٣. ارسم شكل الطور لنظام مكون من الرصاص و الأنتيمون و اذكر درجات الطلاقة عند النقاط الحرجة و علي الخطوط التي تصف اتزان الأطوار و في داخل المناطق.

٤. ارسم شكل الطور لنظام الكبريت، و اذكر درجات الطلاقة عند النقاط الحرجة، و علي الخطوط التي تصف اتزان الأطوار، و في داخل المناطق.

إجابة الامتحان الذاتي

١. درجات الطلاقة كما يلي:

أ. $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$

ب. $F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$

ج. $F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$

د. $F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$

هـ. $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$

٢.

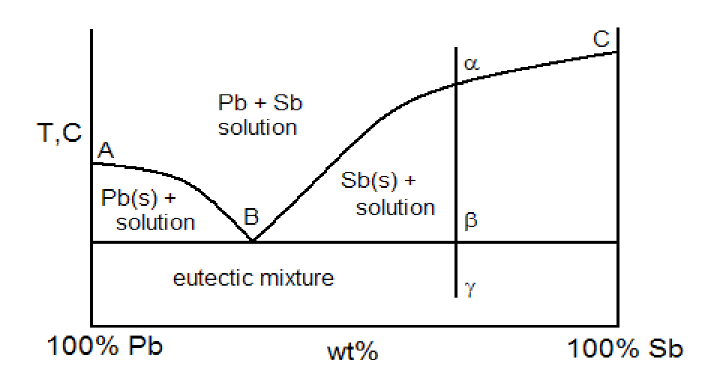
أ. النظام المتجانس: هو كل جزء من الكون يمكن معاملته كوحدة واحدة و يكون متماثلاً في كل أجزائه حتى على المستوي الميكروسكوبي و يعد طوراً واحداً. النظام غير المتجانس: هو جزء من الكون يمكن معاملته كوحدة واحدة و لكنه يحتوي على أكثر من طور واحد.

ب. درجات الطلاقة: هي عدد المتغيرات المستقلة التي يمكن التأثير بها على نظام متزن دون تدميره (ظهور أو اختفاء طور أو أكثر).

ج. الطور: كل جزء من النظام مُتماثل في كل أجزائه و يمكن فصلة بطريقة ميكانيكية عن غيره من الأطوار.

د. المخلوط الإتيكتيكي: هو تركيب معين (نسبة) من مخلوط من أكثر من مادة كيميائية لها أقل درجة انصهار لكل النسب الممكن تكوينها من مواد المخلوط.

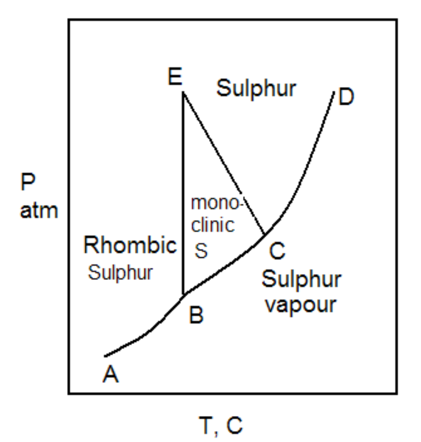
٣. الشكل يصور شكل الطور لنظام ثنائي مكثف من الرصاص و الأنتيمون، و يظهر النظام تكون مخلوط إتيكتيكي، تركيبه 13% Sb ، و له أقل درجة انصهار للنظام و تسمى درجة حرارة المخلوط الإتيكتيكي eutectic temperature ، و هي مميزة للنظام عند ضغط ثابت. و يمثل المنحنى AB منحنى ذوبان الرصاص عند درجات حرارة مختلفة ، بينما يمثل المنحنى BC تغير ذوبان الأنتيمون.



شكل الطور لنظام الرصاص و الأنتيمون.

أما الخط الأفقي فيمثل تجمد (أو انصهار) المخلوط الإتيكتيكي، إما بمفرده عند النقطة B، أو بالإضافة إلى الزيادة من الرصاص (إلى اليسار من المخلوط الإتيكتيكي) أو الزيادة من الأنتيمون (إلى اليمين من المخلوط الإتيكتيكي) عند النقاط الأخرى على الخط. أما درجات الطلاقة في المناطق فهي: $F= C-P+2 = 2-1+1= 2$ في المنطقة العليا فوق منحنى الذوبان. تحت منحنى الذوبان و كذلك عليه هناك طوران و هكذا: $F= 2-2+1 = 1$. في المنطقة السفلى تحت الخط الأفقي للتجمد التام للمخاليط: $F = 2-2+1=1$ و أخيرا عند النقطة B وهي نقطة تكون المخلوط الإتيكتيكي: $F= 2-2+1=1$.

٤. يمكن للكبريت التواجد في صورتين هما الكبريت المعيني و الكبريت المنشوري. و يمثل الشكل شكل الطور لنظام الكبريت. درجات الطلاقة في كل منطقة $F = 2$ و على الخطوط المعبرة عن عمليات التحول الطوري للكبريت $F = 1$ و أخيرا فإن هناك نقطتان ثلاثيتان للكبريت هما B, C . النقطة الأولى تمثل وجود الأطوار الثلاثة : الكبريت السائل و بخار الكبريت و الكبريت المنشوري، بينما تمثل النقطة الثانية وجود الأطوار الثلاثة: الكبريت المنشوري و الكبريت المعيني و بخار الكبريت.



شكل الطور لنظام الكبريت.

بعض الثوابت المهمة

اسم الثابت	القيمة
سرعة الضوء	$c = 2.998 \times 10^8 \quad m/s$
عجلة (تسارع) الجاذبية الأرضية	$g = 9.806 \quad m/s^2$
ثابت فارادي	$F = 96485 \quad c/mol$
ثابت العام للغازات	$R = 8.314 \quad J/K.mol$ $R = 1.987 \quad cal/K.mol$ $R = 0.082 \quad l.atm/K.mol$
ثابت بلتزمان Boltzman	$k = 1.38 \times 10^{-23} J/K$
عدد افوجادرو Avogadro	$N = 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$
شحنة الإلكترون (البروتون)	$e = 1.602 \times 10^{-19} C$ $e = 4.803 \times 10^{-10} esu$
ثابت بلانك Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} J.s$
وحدة الكتلة الذرية	$u = 1.66 \times 10^{-27} kg$
كتلة الإلكترون	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} kg$
كتلة البروتون	$m_p = 1.673 \times 10^{-27} kg$
كتلة النيوترون	$m_n = 1.675 \times 10^{-27} kg$
العدد (أساس اللوغاريتم الطبيعي) e	$e=2.71828182846$
التقدير الدائري π	$\pi = 3.14159265359$

تحويلات مهمة

درجة الحرارة	1K=1ºC+273.16
الضغط	1 atm = 760 mm Hg = 760 Torr = 101.325 kPa 1 bar = 10^5 Pa
الحجم	1 l =10^3 cm^3 = 1000 ml
القوة	1 N = 10^5 dyne
الطاقة	1 J = 10^7 erg 1 cal = 4.184 J
الزمن	1 year = 365.25 days(d) 1 day = 24 hours (h) 1 hour = 60 minutes (min) 1 minute = 60 second(s)
الشحنة الكهربية	10^9 esu × 1 C = 3

وحدات القياس

الكمية	وحدة القياس	رمز وحدة القياس
النظام الدولي SI		
الطول	متر meter	M
الكتلة	كيلوجرام kilogram	Kg
الزمن	ثانية second	S
القوة	نيوتن Newton	N
الطاقة	جول Joule	J
القدرة	وات Watt	W
كمية المادة	مول	mol
شدة الاستضاءة	قنديله Candle	Cd
شدة التيار	أمبير Ampere	A
الضغط	باسكال Pascal	Pa
النظام المتري cgs		
الطول	سم Centimeter	cm
الكتلة	جرام gram	G
الزمن	ثانية second	S
القوة	داين dyne	dyne
الطاقة	ارج erg	erg
وحدات أخرى		
الجهد الكهربي	فولت Volt	Volt
المقاومة الكهربية	أوم Ohm	Ω
الشحنة الكهربية	كولوم Colom	C
الحجم	لتر liter	L
الضغط	جوatmosphere	atm
درجة الحرارة	كلفن kelvin	K

مضاعفات وأجزاء القيم والوحدات

هناك لواحق يعبر عنها برمز معين يضاف أمام الوحدة أو القيمة ليعطي بعض المضاعفات أو أجزاء منها.

اللاحقة الأمامية	رمز اللاحقة الأمامية	المعنى
فمتو femto	f	10^{-15}
بيكو pico	p	10^{-12}
نانو nano	n	10^{-9}
ميكرو micro	µ	10^{-6}
ملي milli	m	10^{-3}
سنتي centi	c	10^{-2}
ديسي deci	d	10^{-1}
كيلو kilo	k	10^{3}
ميجا mega	M	10^{6}
جيجا giga	J	10^{9}
تترا tetra	T	10^{12}

حالة خاصة لوحدة الطول:

$$1\ m = 10\ dm = 100\ cm = 10^{6}\ \mu m$$

حروف يونانية

نطق الحرف	الشكل الأول	الشكل الثاني
ألفا	**A**	α
بيتا	B	β
جاما	Γ	γ
دلتا	Δ	δ
إيتا	H	η
سيجما	Σ	σ
باي	Π	π
فاي	Φ	φ
بساي	Ψ	ψ
أوميجا	Ω	ω
سيتا	Θ	θ
رو	R	ρ
كبا	K	κ
ابسلون	E	ε
ميو	M	μ
نيو	N	υ
لندا	Λ	λ
تاو	T	τ
كساي		χ
زيتا	Ξ	ξ

بعض ثوابت العناصر الشهيرة

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	r Å	IE kJ mol^{-1}	EA kJ mol^{-1}	EN
هيدروجين	H	1	1.008	0.37	1312		2.2
هليوم	He	2	4.003	0.5	2373		-
ليثيوم	Li	3	6.939	1.52	520	-58	1.0
بريليوم	Be	4	9.012	1.11		250	1.6
بورون	B	5	10.811	0.88		-23	2.0
كربون	C	6	12.011	0.77		-108	2.6
نيتروجين	N	7	14.007	0.70		0	3.0
أكسجين	O	8	15.999	0.66		0	3.4
فلور	F	9	18.998	0.64		-333	4.0
نيون	Ne	10	20.183	0.70	2080		-
صوديوم	Na	11	22.99	1.86	496	-53	0.9
ماغنسيوم	Mg	12	24.31	1.60		230	1.3
ألومنيوم	Al	13	26.98	1.43		-44	1.6
سيليكون	Si	14	28.09	1.17		-135	1.9
فوسفور	P	15	30.97	1.10	1012	-74	2.2
كبريت	S	16	32.06	1.09		-200	2.6
كلور	U	17	35.45	0.99		-348	3.2
ارجون	Ar	18	39.95	0.94	1527		-
بوتاسيوم	K	19	39.10	2.31	419	-48	0.8
كالسيوم	Ca	20	40.08	1.97	590	154	1.0
كروم	Cr	24	52.00				1.6
منجنيز	Mn	25	54.94				1.5
حديد	Fe	26	55.85				1.8

1.9				58.93	27	Co	كوبالت
1.9				58.71	28	Ni	نيكل
1.9				63.54	29	Cu	نحاس
1.6				65.37	30	Zn	خارصين
2.2	-77		1.21	74.92	33	As	زرنيخ
3.0	-324		1.14	79.91	35	Br	بروم
-		1356	1.09	83.80	36	Kr	كربتون
0.9	120		2.15	87.62	38	Sr	استرانشيوم
1.9				107.87	47	Ag	فضة
1.7				112.40	48	Cd	كادميوم
2.0	-121		1.40	118.69	50	Sn	قصدير
2.1	-101		1.41	121.75	51	Sb	انتمون
2.7	-295		1.33	126.90	53	I	يود
-		1176	1.30	131.30	54	Xe	زينون
0.9	52		2.17	137.34	56	Ba	باريوم
1.7				183.85	74	W	تنجستن
2.2				195.09	78	Pt	بلاتين
2.0				169.97	79	Au	ذهب
1.9				200.59	80	Hg	زئبق
2.3	-101		1.75	207.19	82	Pb	رصاص
2.0	-100		1.46	208.98	83	Bi	بزموث

طاقة التأين = IE ، الألفة الإلكترونية = EA ، السالبية الكهربية = EN ، نصف قطر الذرة = r

ثوابت تفكك الأحماض والقلويات عند ٢٥° م

الالكتروليت		ثابت التفكك
الأحماض		k_a
حمض الكربونيك	H_2CO_2	$k_1 = 4.3\times10^{-7}, k_2 = 5.6\times10^{-11}$
حمض الهيدروسيانيك	HCN	4.8×10^{-10}
حمض الخليك(الخل)	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
حمض الفورميك (النمل)	$HCOOH$	1.8×10^{-4}
حمض البنزويك	C_6H_5COOH	6.3×10^{-5}
حمض البوريك	H_3BO_3	7.2×10^{-10}
حمض الهيدروكلوريك	HCl	10^{7}
حمض الهيدروبروميك	HBr	10^{9}
حمض الهيدروايوديك	HI	10^{11} □
حمض الفسفوريك	H_3PO_4	$k_1 = 6.9\times10^{-3}, k_2 = 6.2\times10^{-8}$, $k_3 = 4.8\times10^{-13}$
حمض البوريك	H_3BO_3	5.9×10^{-9} □
حمض كربيد الهيدروجين	H_2S	$k_1 = 8.9\times10^{-8}, k_2 = 1.2\times10^{-13}$
قواعد		k_b
هيدروكسيد الامونيوم	NH_4OH	1.7×10^{-5} □
أنيلين	$C_6H_5NH_2$	4.1×10^{-10}
أمين الميثيل	CH_3NH_2	5×10^{-4}
بريدين	C_5H_5N	1.7×10^{-9}

ثابتا الارتفاع (k_b) و التجمد (k_f) المولاليان للمذيبات

المذيب		k_b °C/molal	k_f °C/molal
الماء	H_2O	0.51	1.86
الإيثانول	CH_3CH_2OH	1.22	
الميثانول	CH_3OH	0.83	
البنزين	C_6H_6	2.53	5.12
التلوين	$C_6H_5CH_3$		
ايثيل ايثر	$(C_2H_5)_2O$	2.02	
كلوروفورم	$C\ H\ Cl_3$	3.63	
رابع كلوريد الكربون	$C\ Cl_4$	5.02	
الكافور			37.7
حمض الخليك	CH_3COOH		3.9
الهكسان الحلقي	C_6H_{12}		20
برومو بنزين	C_6H_5Br		14.4
نفثالين			6.9
فينول			7.3

التوصيلية الأيونية عند تخفيف لانهائي عند ٢٥ْ م.

الأيون	الرمز	التوصيلية الأيونية λ_∞
الهيدروجين	H^+	349.8
الليثيوم	Li^+	38.69
الصوديوم	Na^+	50.11
البوتاسيوم	K^+	73.52
الأمونيوم	NH_4^+	73.4
الكالسيوم	$\frac{1}{2}Ca^+$	59.5
الباريوم	$\frac{1}{2}Ba^+$	127.2/2
الرصاص	$\frac{1}{2}Pb^+$	
الخارصين	$\frac{1}{2}Zn^+$	105.6/2
الهيدروكسيد	OH^-	198.0
الكلوريد	Cl^-	75.23
البروميد	Br^-	78.1
اليوديد	I^-	76.80
الخلات	CH_3COO^-	40.9
الكبريتات	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	79.8
الكربونات	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	138.6/2

الجهد القياسي لتفاعلات الأكسدة والاختزال عند ٢٥ْ م (اختزال).

التفاعل	الجهد القياسي
$Li^{+} + e = Li$	-3.045
$K^{+} + e = K$	-2.925
$Na^{+} + e = Na$	-2.714
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1.662
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0.763
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0.440
$PbSO_4 + 2e = Pb + SO^{2-}$	-0.36
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0.250
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0.136
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.126
$H^{+} + e = 1/2H_2$	0.00
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0.15
$Cu^{2+} + e = Cu^{+}$	0.153
$AgCl + e = Ag + Cl^{-}$	0.222
$Hg_2Cl_2 + 2e =2Hg +2Cl^{-}$	0.268
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.337
$Cu^{+} + e = Cu$	0.521
$I_2 + 2e = 2I^{-}$	0.536
$O_2 + 2H^{+} = H_2O_2$	0.68
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.771
$Ag^{+} + e = Ag$	0.799
$O_2 + 4H^{+} + 4e = 2H_2O$	1.229
$PbO_2 + 4H^{+} + 2e = Pb^{2+} + 2HO$	1.455

حاصل الإذابة للأملاح شحيحة الذوبان في الماء عند ٢٥ْ م

المادة		حاصل الإذابة k_s
هيدروكسيد الألمونيوم	$Al(OH)_3$	3.7×10^{-15}
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$	
هيدروكسيد الماغنسيوم	$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}
هيدروكسيد الباريوم	$Ba(OH)_2$	
هيدروكسيد النحاس	$Cu(OH)_2$	
كلوريد الفضة	$AgCl$	1.0×10^{-10}
يوديد الفضة	AgI	1.5×10^{-16}
بروميد الفضة	$AgBr$	7.7×10^{-13}
كرومات الفضة	Ag_2CrO_4	9.0×10^{-12}
كبريتيد النحاسيك	CuS	8.5×10^{-45}
كبريتيد الزئبقوز	Hg_2S	
كبريتيد الرصاص	PbS	7×10^{-29}
كبريتيد البزموث	Bi_2S_3	
كبريتيد الفضة	Ag_2S	
كبريتات الباريوم	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
كبريتات الكالسيوم	$CaSO_4$	
كربونات الكالسيوم	$CaCO_3$	
كربونات الباريوم	$BaCO_3$	
كربونات الخارصين	$ZnCO_3$	2×10^{-10}

طاقة التكوين القياسية (ΔH^{o} /kcal mol^{-1}) للمركبات عند ٢٥ْ م

المركب الغازي	ΔH^{o}	المركب	ΔH^{o}
أول أكسيد الكربون CO	-26.42	سائل البنزين C_6H_6	11.72
ثاني أكسيد الكربون CO_2	-94.05	سائل الميثانول CH_4	-57.08
الميثان CH_4	-17.89	سائل الإيثانول C_2H_3	-66.41
الأسيتيلين C_2H_2	54.19	سائل رابع كلوريد الكربون CCl_4	-33.25□
الايثان CH_3CH_3	-20.24	سائل الماء H_2O	-68.32
البروبان C_3H_8	-24.82	كلوريد الصوديوم الصلب $NaCl$	-98.35
البنزين C_6H_6	19.82	كربونات الصوديوم الصلب $NaCO_3$	-270.53
الميثانول CH_3OH	-48.08	أكسيد السليكون الصلب SiO_2	-217.92
الايثانول C_2H_5OH	-56.63	كربونات الكالسيوم الصلب $CuCO_3$	-288.73
الماء H_2O	-57.80	أكسيد الرصاص الصلب PbO	-51.20
الأمونيا NH_3	-11.04	كلوريد الفضة الصلب $AgCl$	-30.38
كلوريد الهيدروجين HCl	-22.06	بروميد الفضة الصلب $AgBr$	-23.80
بروميد الهيدروجين HBr	-8.66	يوديد الفضة الصلب AgI	-14.93
يوديد الهيدروجين HI	6.2	كبريتيد الرصاص الصلب PbS	-23.52
ثاني أكسيد الكبريت SO_2	-70.96		
ثالث أكسيد الكبريت SO_3	-94.45		
الايثيلين C_2H_4	12.50		
فورمالدهيد $HCOH$	-116□		

- طاقة تكوين الغازات مثل $F_2,Br_2,Cl_2,O_2,N_2,H_2$ وهي الصفر.
- طاقة تكوين المواد الصلبة مثل الجرافيت والسليكون والصوديوم والكبريت المعيني واليود هي الصفر.

طاقة الرابطة الكيميائية (كيلو جول لكل جزئ)

الرابطة	طاقة الربطة	الرابطة	طاقة الربطة
H-H	432	H-Si	323
O-O	146	C-N	305
N-N	160	C-O	358
F-F	154	C-S	259
Cl-Cl	239	C-F	485
Br-Br	193	C-Cl	339
C-C	347	C-Br	276
C=C	614	C-I	240
C≡C	839	N-F	272
N=N	418	N-Cl	200
O=O	495	N-Br	243
H-C	413	C=O	799
H-Cl	427	C≡O	1072
H-O	467	N=O	607
H-N	391	C≡N	887
H-Br	363	N≡N	941
H-S	347		

معلومات رياضية

خواص اللوغاريتمات:

عند كتابة أي عدد موجب في صورة أساس (base) و أس (power) فإن لوغاريتم العدد هو الأس ،هناك أساسان شهيران هما :

١. العدد 10 ويسمى اللوغاريتم لهذا الأساس log.
٢. العدد e = 2.71828 ويسمى اللوغاريتم لهذا الأساس ln.

مثال ١ :أوجد اللوغاريتم الطبيعي واللوغاريتم العشري للعدد 34.67 .

$$\log 34.67 = 1.540$$
$$\ln 34.67 = 3.5459$$

مثال ٢ :أوجد العدد المقابل للوغاريتم الطبيعي للعدد 1.67– والعدد المقابل للوغاريتم العشري للعدد 3.76.

$$\text{Anti}\log(3.76) = 5754.3393$$
$$\text{Anti}\ln(-1.76) = 0.1720$$

العملية	المقابل في اللوغاريتمات
الجمع*	$\log A + \log B \neq \log(A+B)$
الطرح*	$\log A - \log B \neq \log(A-B)$
الضرب*	$\log A + \log B = \log(AB)$
القسمة*	$\log A - \log B = \log(A/B)$
الأس*	$B \log A = \log(A^B)$
المقلوب*	$-\log A = \log\left(\frac{1}{A}\right)$
	$\log 10 = 1$; $\ln e = 1$
	$\log 0 = \ln 0 = -\infty$
	$\log 1 = \ln 1 = 0$
تحويل	$\ln A = 2.303 \log A$

* تسلك ln مسلك log في هذه العمليات.

معادلة الدرجة الثانية في مجهول واحد:

كثيراً ما يحتاج الأمر إلى حساب مجهول يحقق معادلة من الدرجة الثانية على الصورة:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

حيث c,b,a ثوابت تحدد قيمة المتغير x حسب العلاقة :

$$x = (-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac})/2a$$

ومن الواضح أن هناك قيمتان للمتغير x لتحقق المعادلة.

مثال : احسب قيمة x التي تحقق المعادلة الآتية:

$$x^2 + 2x = 4$$

الحل : نكتب المعادلة في الصورة العامة:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x^2 + 2x - 4 = 0$$

للحصول على قيمة x نستخدم الصورة :

$$x = (-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac})/2a$$

$$= (-2 \pm \sqrt{4 - 4 \times 1(-4)})/2 \times 1$$

$x = -3.236$ أو $x = 1.236$

الأسس :

تقوم كتابة الأعداد بالطريقة العلمية Scientific notation على استخدام الأسس في هذه التعابير. ويعبر عن العدد بجزئين : الأول عدد بسيط يحتوي على الدقة المراد ظهورها والثاني هو الأساس عشرة مرفوع إلى الأس (قوة) تحقق مع الجزء الأول قيمة العدد، يحتاج إلى ذلك طبعاً عندما تكون الأعداد بالغة الكبر أو الصغر بحيث تصبح طريقة كتابة قيمة العدد غير مريحة للقارئ. ويمكن الإستعاضة عن الأساس عشرة بأي أساس آخر والخواص تظل ثابتة.

مثال ١ :العدد 3570000000 يمكن كتابته على الصورة العلمية 35.7×10^8 وهي أكثر وضوحاً دون مساس بالقيمة أو دقتها.

مثال ٢ : العدد 0.000000000357 يكتب على الصورة 3.57×10^{-10} أيضاً يمكن أن يكتب 35.7×10^{-9} أو 357×10^{-8} وذلك حسب الدقة المطلوب التعامل معها.

خواص الأسس:

١. جمع عددين متحدين في الأس $A10^a + B10^a = (A+B)10^a$

٢. طرح عددين متحدين في الأس $A10^a - B10^a = (A-B)10^a$

٣. ضرب الأسس $10^a 10^b = 10^{(a+b)}$

٤. قسمة الأسس $10^a/10^b = 10^{(a-b)}$

٥. مقلوب الأسس

$$1/10^a = 10^{-a}$$

$$10^0 = 1$$

$$10^\infty = \infty$$

$$0^a = 0$$

مثال ١: أوجد مجموع العددين 0.00081, 0.0037.

الحل : نكتب العددين على الصورة العلمية:

$$37\times10^{-4} + 8.1\times10^{-4}$$
$$=(37+8.1)10^{-4} = 45.1\times10^{-4} = 0.00451$$

مثال ٢: أوجد حاصل ضرب العددين $8\times10^5, 7.1\times10^{-3}$.

الحل :

$$8\times10^5 \times 7.1\times10^{-3} = 8\times7.1\times10^{5-3} = 65.8\times10^2 = 6580$$

تفاضل وتكامل الدوال:

عمليتا التفاضل والتكامل شائعتا الاستخدام في الكيمياء ويجب على الطالب أن يتقن فهم هاتين العمليتين للدوال البسيطة التي تواجهه كثيراً أثناء الدراسة.

١. تفاضل الدوال ذات المجهول الواحد (*x*) حيث ***a, n*** ثوابت:

التفاضل	الدالة
adx	ax
nx^{n-1}	x^n
$\frac{dx}{x}$	$\ln x$
$e^x dx$	e^n
0	a
$\frac{-dx}{x^2}$	$\frac{1}{x}$
$\frac{dx}{(a-x)^2}$	$\frac{1}{a-x}$

٢. تكامل الدوال ذات المجهول الواحد(**x**):

التكامل غير المحدد	الدالة
$\frac{1}{2} x^2$	x
$\frac{1}{n+1} x^{n+1}$	x^n
e^x	e^x
ax	a
$\ln x$	$\frac{1}{x}$
$-\ln(a-x)$	$\frac{1}{a-x}$

المراجـــــع

المراجع العربية:

١- أحمد عبد العزير العويس و سليمان حماد الخويطر و عبد العزيز إبراهيم الواصل و عبد العزيز عبد الله السحيباني، **الكيمياء العامة** ، دار الخريجي، الرياض، ١٩٩٦ م.

٢- جوردن م بارو، **الكيمياء الفيزيائية**، ترجمة أحمد محمد عزام، دار ماجروهيل، ١٩٨٢ م.

٣- سليمان حماد الخويطر و عبد العزيز عبد الله السحيباني، **الثرموديناميك الكيميائي**، دار الخريجي، الرياض، ١٩٩٨ م.

٤- سمير مصطفى المدني، **أساسيات الكيمياء العامة**، جامعة الملك سعود- النشر العلمى و المطابع، الرياض، ١٩٩٣ م.

المراجع الأجنبية :

1- Ralph H. Petruccii and William S. Harwood, **General Chemistry, Principle and Modern Applications**, Prentice-Hall, New Gersey, 1997.

2- James E. Brady and John R. Holum, **Chemistry, The study of Matter and its Changes**, Wiley, New York, 1993.

3- Petter Atkins and Loretta Jones, **Chemistry, Matter and Change**, 3rd Edition, W.H. Freedman and Co., New York, 1997.

4- James E. Brady, General Chemistry, Principles and Structure, 5th Edition, Wiley, New York, 1990.

5- David E. Goldberg, **Schaum's Outline Series, Theory and Problems of Chemistry Foundations**, International Editions, McGraw-Hill, New York, 1991.

6- James E. Brady and John R. Holum, **Fundamentals of Chemistry**, 3rd Edition, Wiley, New York, 1988.

7- Raymond Chang, **Chemistry**, 5th Edition, International Edition, McGraw-Hill, New York, 1994.

8- R. Abu-Etta, Y. Essa and A. El-Ansary, **General Chemistry**, Cairo University Press, 1998.

8- P.W. Atkins, **Physical Chemistry**, Oxford Press, Oxford, UK, 1982.

9- G.M. Barrow, **Physical Chemistry**, MacGraw-Hill, New York, USA, 1996.

10- Maurice Wahba, Hanna A. Rizk, **Introduction to Physical Chemistry**, Anglo-Egyptian, 1978.

11- Robert A. Alberty and Robert J. Silby, **Physical Chemistry**, Wiley, New York, 1992.

المحتويات